



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi Tébessi - Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département: Sciences de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière

Filière: Physique

Option: Physique des matériaux et ses applications

Thème:



Etude des propriétés physiques des couches minces de SnO_2 élaborées par voie Sol-Gel

Présenté par:

SMAALI Ahlem
CHERAJET Roumeïssa

Devant le jury :

BENKHEDIR. M^{ed}. Lotfi

Prof

Université de Tébessa

Président

KHECHBA Mourad

M.A.A

Université de Tébessa

Rapporteur

SERDOUK Fadila

M.C.B

Université de Tébessa

Examineur

Date de soutenance : 24 /05 / 2017

Note : 17,50

Mention : Très bien

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Smaoui A.Plem - Cheraiet Roumeina

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : Science de la matière

N° de carte d'étudiant : 4014884112 - 4015613112

Année universitaire : 2016 / 2017

Domaine : Science de la matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux et ses applications

Intitulé du mémoire : Etude des propriétés physiques des couches minces de SnO_2 élaborées par voie sol-gel

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

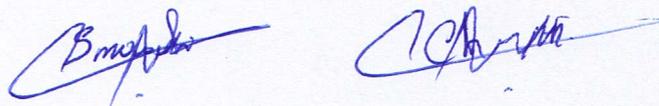
Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent ;
- L'exclusion d'une année du master ;
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le 30-05-2017

Signature de l'étudiant(e)



Proverbes

*« Soit A un succès dans la vie. Alors
 $A = x + y + z$, où $x =$ travailler,
 $y =$ s'amuser, $z =$ se taire »*

*« La connaissance s'acquiert
par l'expérience, tout le reste
n'est que de l'information »*

Albert Einstein

Dédicace

A ma très chère mère

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

A mon très cher Père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A mes très chères sœurs et frères

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous.

*A tous les membres de ma famille, petits et grands
Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon
Affection.*

A mes chers amis

*Ahmed, Ibtissem, Nour, Amina, Abir, Fatma, Imen, Hadjer, Marwa,
Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous
exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des
frères, soeurs et des amis sur qui je peux compter, je vous dédie
ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de
bonheur.*

Dédicace

Nullé œuvre n'est exaltante que celle réalisée avec le soutien moral et financier des personnes qui nous sont proches.

Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à :

A DIEU,

pour m'avoir donné la force d'éditer ce mémoire

Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

Ma sœur, mes frères

mon neveu et mes nièces et toute ma famille pour leurs encouragements et leur amour

Mes chers amis

*qui m'ont tout donné sans rien en retour
A ceux qui m'ont encouragé et soutenu dans mes
Moments les plus difficiles. Je vous dédie tous ce travail en preuve
de notre sincère et solide amitié.*

*Je tiens aussi à dédier ce travail et remercier du fond du cœur :
Professeur **Bechiri Abd el-Rachid** :*

*L'une de rare personne, qui n'a jamais ménagé aucun efforts pour
ma réussite.*

A tous ceux qui me sont chers sans exception.

Roumeïssa

Remerciements

Je remercie en premier Dieu de m'avoir donné la force, la patience et la volonté de mener à terme ce présent travail.

Je suis très reconnaissante à Monsieur **M. KHECHBA**, Maître assistant A au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, d'avoir proposé le sujet de ce mémoire et le dirigé de bout en bout grâce à son aide, ces critiques et ses conseils qui m'en ont permis d'évoluer et de comprendre le sujet sur les couches minces de SnO₂, ainsi que ses connaissances scientifiques qui m'ont aidé à finaliser ce travail dans des bonnes conditions. Je lui exprime mes sincères remerciements pour sa patience, sa disponibilité qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Ma gratitude et mes remerciements sont adressés à Monsieur le Professeur **A. BOUABELLOU**, Directeur du Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'Université des Frères Mentouri Constantine pour toutes les facilités qu'il m'a accordées pour la préparation des échantillons et leur caractérisation. Nos sincères remerciements s'adressent également à monsieur **F.HANINI** maître conférence B au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, pour son aide durant la préparation des échantillons.

Je tiens à remercier monsieur le Professeur **M. L. BENKHDIR**, Professeur au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Merci à Madame **F. SERDOUK** maître de conférences B au Département des Sciences de la Matière de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université Larbi Tébessi-Tébessa, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Enfin, Je voudrais associer à mes remerciements toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

SMAALI Ahlem
CHERAJET Roumeïssa

Table des matières



Table des matières

Liste des tableaux.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des symboles.....	iv
Abréviation.....	v
Introduction générale.....	01

Chapitre I : Contexte bibliographique

I.1. Les couches minces.....	03
I.1.1. Notion des couches minces.....	03
I.1.2. Bref historique sur les couches minces.....	03
I.1.3. Mécanisme de formation et croissance d'une couche mince.....	04
I.1.3.a. La croissance en îlots (mode Volmer-Weber).....	04
I.1.3.b. La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe).....	05
I.1.3.c. La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov).....	05
I.2. Les oxydes transparents et conducteurs (TCOs).....	05
I.2.1. Contexte historique.....	05
I.2.2. Qu'est-ce qu'un TCO.....	05
I.2.3. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs.....	06
I.2.4. Propriétés des TCOs.....	07
I.2.4.a. Propriétés optiques.....	07
I.2.4.b. Propriétés électriques.....	08
I.3. dioxyde d'étain SnO ₂	09
I.3.1. Propriétés de dioxyde d'étain.....	09
I.3.1.a. Propriétés cristallographiques.....	09
I.3.1.b. Propriétés physico-chimiques.....	10
I.3.1.c. Le gap du SnO ₂	10
I.3.1.d. Propriétés optiques.....	11
I.3.1.e. Propriétés électriques.....	12

I.3.1.f. Phases caractéristiques de SnO ₂	13
I.3.2. Procédés de dépôt des couches minces de dioxyde d'étain.....	13
I.3.2.a. Méthodes physiques : Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	14
1. Evaporation sous vide.....	14
2. Pulvérisation cathodique.....	15
I.3.2.b. Méthodes chimiques.....	15
1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	15
2. Dépôt chimique en phase liquide (CSD).....	16
2. a. La méthode spray pyrolyse.....	16
2. b. La méthode Sol-Gel.....	17
I.3.3. Applications de dioxyde d'étain.....	18
I.3.3.a. Cellules photovoltaïques.....	18
I.3.3.b. Vitrage à isolation thermique.....	18
I.3.3.c. Capteurs de Gaz.....	19
I.3.3.d. Piles au lithium.....	19

Chapitre II : Réalisation et caractérisation de dépôts

II.1. Procédé Sol-Gel.....	20
II.1.1. Généralités.....	20
II.1.2. Description.....	21
II.1.3. Précurseurs.....	21
II.1.4. Mécanismes réactionnels.....	22
II.1.5. Paramètres qui influencent la cinétique des réactions.....	22
II.1.6. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel.....	23
II.2. Procédure de dépôt des couches minces de SnO ₂	24
II.2.1. Préparation des sources et des solutions.....	24
II.2.2. Choix du substrat de dépôt.....	26
II.2.3. Nettoyage des substrats.....	26
II.2.4. Dépôt des films par dip-coating (trempage-tirage).....	26
II.2.5. Conditions et paramètres d'élaboration.....	28
II.2.6. Séchage et traitement thermique.....	29
II.3. Méthodes de caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain.....	29
II.3.1. Spectroscopie Raman.....	29

II.3.2. Spectroscopie UV-Visible.....	31
II.3.2.a. Détermination du coefficient d'absorption.....	32
II.3.2.b. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach...	32
II.3.3. Caractérisation électrique.....	34

Chapitre III : Résultats expérimentaux et interprétations

III.1. Propriétés structurales.....	36
III.2. Propriétés optiques.....	37
III.2.1. Transmittance.....	37
III.2.2. Gap optique et désordre.....	38
III.3. Propriétés électriques.....	40
Conclusion générale.....	43
Références	

Liste des tableaux

N° Tableaux	Titre	Page
I.1	Facteurs de qualité pour quelques TCOs.	07
I.2	Largeurs des bandes interdites de quelques TCOs.	08
I.3	Propriétés physico-chimiques du SnO ₂ .	10
I.4	Propriétés optiques et électriques de SnO ₂ .	12
II.1	Différents avantages et inconvénients de la méthode Sol-Gel.	23
II.2	Différents produits chimiques utilisés pour l'élaboration des couches minces SnO ₂ par voie sol-gel.	24
II.3	Propriétés physico-chimiques du chlorure d'étain (II) dihydraté.	24
II.4	Conditions expérimentales du dépôt des couches minces d'oxyde d'étain.	28
III.1	Valeurs du gap optique et du désordre des couches minces SnO ₂ en fonction de la vitesse de retrait.	39

Liste des figures

N° Figure	Titre	Page
I.1	Principaux modes de croissance des couches minces.	04
I.2	Structure de bande d'énergie des TCOs.	06
I.3	Maille élémentaire du réseau de dioxyde d'étain de type rutile.	09
I.4	Présentation de la bande interdite d'oxyde d'étain.	11
I.5	Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor.	12
I.6	Quelques Méthodes d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain.	13
I.7	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.	14
I.8	Principe de pulvérisation cathodique.	15
I.9	Schéma d'un réacteur de dépôt d'oxyde d'étain par CVD.	16
I.10	Schéma du dispositif spray pyrolyse.	17
I.11	Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating.	17
II.1	Différents types de mise en forme des matériaux obtenus par voie sol – gel.	20
II.2	Différentes étapes de préparation des couches minces de dioxyde d'étain.	25
II.3	Principe du dépôt de couches minces par dip-coating.	27
II.4	Dispositif expérimental de trempage-tirage utilisé au Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'université -Constantine1-.	27

II.5	Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.	29
II.6	Processus de diffusion Raman.	30
II.7	Schéma du montage expérimental de la spectroscopie Raman.	30
II.8	Dispositif expérimental de la rétrodiffusion (μ -Raman).	31
II.9	Représentation du principe de spectromètre UV-VISIBLE.	32
II.10	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO_2 .	33
II.11	Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO_2 .	34
II.12	Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes.	35
III.1	Spectre Raman d'une couche mince SnO_2 (05 couches) élaboré à vitesse de $1200\mu\text{m/s}$.	36
III.2	Spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain en fonction de la longueur d'onde.	38
III.3	Variation du gap optique des couches minces de SnO_2 en fonction de la vitesse de retrait.	39
III.4	Variation du gap optique et du désordre des couches minces de SnO_2 en fonction de la vitesse de retrait.	40
III.5	Variation de la conductivité électrique des couches minces de SnO_2 en fonction de la vitesse de retrait.	41
III.6	Variation de la conductivité électrique et du gap optique des couches minces d'oxyde d'étain en fonction de la vitesse de retrait.	42

Liste des symboles

Q, F_m	Figure de mérite (facteur de qualité)
σ	Conductivité électrique
d	Epaisseur de la couche
R_s	Résistance surfacique (Résistance carrée)
T	Transmission
A	Absorption
R	Réflexion
I_0	Intensité de la lumière incidente
I_A	Intensité de la lumière absorbée
I_T	Intensité de la lumière transmise
I_R	Intensité de la lumière réfléchie
q	Charge électrique élémentaire de l'électron
n	Densité des porteurs des charges
μ	Mobilité des charges
ρ	Résistivité
λ	Longueur d'onde
E_{opt}	Energie de gap (gap optique)
α	Coefficient d'absorption
$h\nu$	Energie photonique
E_{00}	Energie d'Urbach (désordre)
I	Courant
V	Potentiel
a	Distance entre deux points
K	Facteur de correction

Abréviations

TCO	Oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxydes).
CDO	Oxyde de cadmium.
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain.
Sol-Gel	Solution-Gélification.
BV	Bande de valence.
BC	Bande de conduction.
PVD	Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Déposition).
DC	Courant directe.
RF	Radio fréquence.
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Déposition).
CSD	Dépôt chimique en phase liquide (Chemical Liquide Déposition).
SGDC	Sol-Gel Dip-Coating.
UV-VIS	Ultraviolet-Visible.
IR	Infrarouge.

Introduction générale



Introduction générale

Aujourd'hui, l'aptitude à réaliser des matériaux nanométriques constitue un défi majeur pour le développement de nombreux secteurs aussi variés que l'architecture, l'aéronautique, le transport, l'énergétique, la microélectronique, ou encore la médecine. Les nouveaux enjeux en matière d'environnement impliquent par exemple la production de matériaux de construction de plus en plus performants : vitres autonettoyantes, verres à isolation thermiqueetc

Car en élaborant les matériaux à une échelle nanométrique on peut modifier fortement leurs propriétés et améliorer ainsi leurs performances, y compris leur capacité à être recyclés ou dégradés après utilisation. Il devient même possible de créer de nouveaux matériaux avec de nouvelles propriétés. Beaucoup d'attentions ont été données aux oxydes transparents et conducteurs (TCOs) ces dernières années en raison de leurs propriétés physiques à l'échelle nanométrique, qui conjuguent entre la conductivité électrique et la transparence optique dans le domaine spectral du visible.

Le dioxyde d'étain (SnO_2) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). Les propriétés remarquables de ce matériau, font de lui un candidat idéal pour plusieurs application telles que : capteurs de gaz, applications photovoltaïques....etc

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour préparer des couches minces de SnO_2 , parmi lesquelles nous citerons le dépôt physique en phase vapeur (La pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique...), le dépôt chimique en phase vapeur et le dépôt en phase liquide (spray, méthode Sol-Gel).

Parmi ces différentes méthodes d'élaboration de couches minces, notre choix s'est porté sur le procédé Sol-Gel, est un procédé de dépôt par voie liquide qui permet d'obtenir des dépôts homogènes, et nous utilisons ce procédé pour les nombreux avantages qu'il peut offrir. L'objectif de ce mémoire est l'étude de l'influence de la vitesse de retrait sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de SnO_2 réalisés par la méthode Sol-Gel.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

Le premier chapitre donne une description détaillée des couches minces et des oxydes transparents conducteurs TCOs, et consacre la plus grande partie à l'oxyde d'étain SnO_2 (sa structure cristalline, les principales propriétés physico-chimiques et les diverses applications).

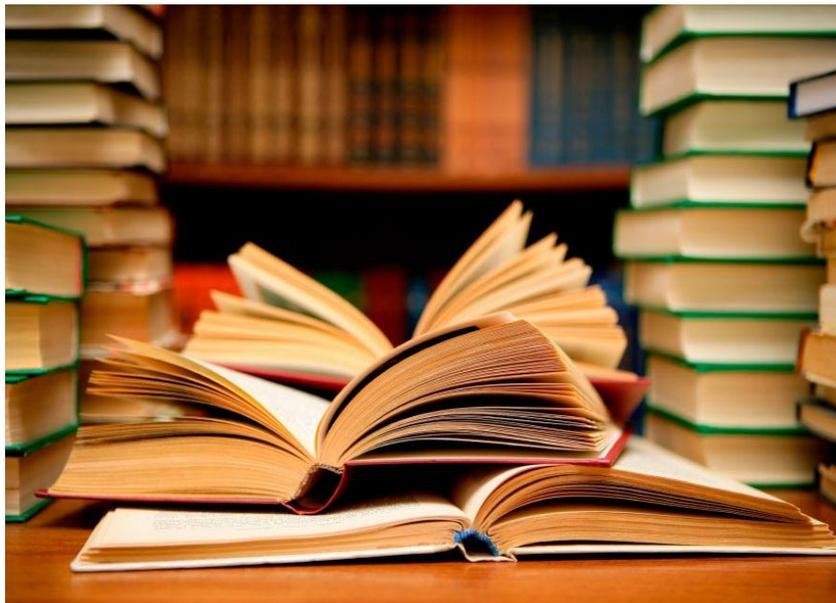
Le deuxième chapitre décrit, le procédé utilisé dans ce travail pour déposer des couches minces de SnO_2 . Puis, nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos couches.

Dans le troisième chapitre, nous présentons, discutons et interprétons les résultats obtenus de nos couches minces tels que l'évolution de la transmission, le gap optique, le désordre, et la conductivité électrique en fonction de la vitesse de retrait.

Enfin, on termine notre mémoire par une conclusion générale où seront résumés les principaux résultats que nous avons obtenus durant ce travail.

Chapitre I

Contexte bibliographique



Le but de ce chapitre est de présenter le contexte général ainsi que les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de l'étude. Nous présentons, dans la première partie, la notions et les mécanismes de formation des couches minces. Puis nous poursuivons en présentant un état de l'art des oxydes transparents et conducteurs. Enfin nous terminons ce chapitre par une description générale de dioxyde d'étain en couche mince.

I.1. Les couches minces

I.1.1. Notion des couches minces

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, appelé « substrat » [1]. Dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (ce quasi bidirectionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants [2].

I.1.2. Bref historique sur les couches minces

La principale ambiguïté attachée à la technologie des couches minces est contenue dans son nom, à savoir la définition de couche mince comparée à celle de couche épaisse [3]. Les couches au sens de dépôts sont utilisées depuis des centaines d'années. L'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches. Elles sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que l'optique avec les couches réfléchissantes (miroirs) et antireflets, le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques, la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure (*e.g.* nitruration) et la chimie avec les couches protectrices (*e.g.* fluorures). Les couches minces ont connu un essor industriel très important au milieu du 20^{ème} siècle, majoritairement dans les applications optiques, puis électroniques [4].

Le développement de la micro-électronique a comme point de départ l'invention des premiers transistors, à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés apparus quelques années plus tard (1958) en utilisant principalement les matériaux en couches minces tels que des couches de métal, des couches de semi-conducteurs, des revêtements d'oxyde diélectrique, ...etc [3].

L'industrie microélectronique a largement exploité le silicium. Ce matériau a la particularité d'être semi-conducteur, d'être abondant dans la nature et d'avoir une liaison

tétravalente. On peut citer l'alliage dérivé SiGe, semi-conducteur du groupe IV-IV, et les alliages InAs et GaAs du groupe III-V comme étant grandement étudiés. En ce qui concerne les oxydes, les recherches sont moindres et surtout plus récentes. Cependant, on peut citer les avancées dans l'élaboration, la caractérisation microstructurale et la compréhension des propriétés des couches d'oxydes épitaxiées semi conductrices, supraconductrices, ferroélectriques, ferromagnétiques,... [4].

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisés dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, photonique et du magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les actionneurs micro ou l'enregistrement sur bande (stockage d'une grande densité) [3].

I.1.3. Mécanisme de formation et croissance d'une couche minces

On peut résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros, Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots [5], et enfin la formation d'une couche continue par remplissage de espèces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat [6].

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories schématiquement illustrées sur la (figure I.1 : a, b, c) :

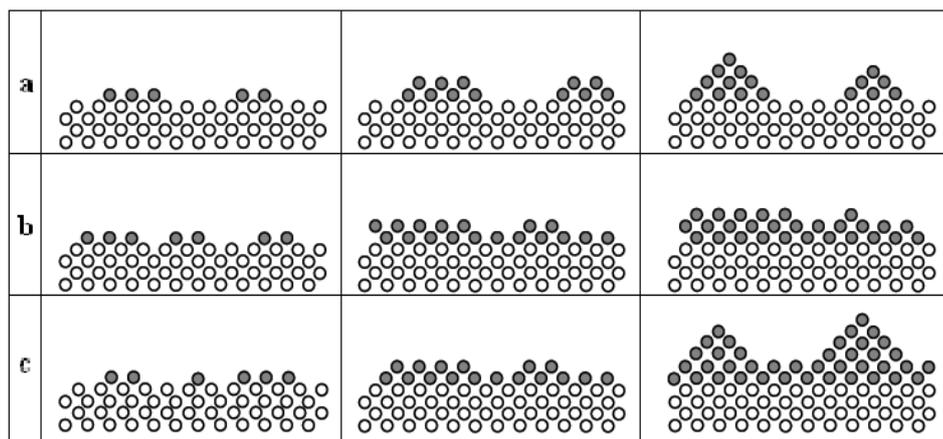


Figure I.1: Principaux modes de croissance des couches minces [5].

I.1.3.a. La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)

Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, de petits germes sont formés à la surface du substrat (figure I.1.a). Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour donner une couche mince continue [7].

I.1.3.b. La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction atome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (figure I.1.b) on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche [8].

I.1.3.c. La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)

Le troisième mode de croissance est une combinaison des deux modes précédents (figure I.1.c) : après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable. L'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement à mesure que le film croît, la croissance tend donc à devenir tridimensionnelle, avec la formation d'îlots [9].

I.2. Les oxydes transparents et conducteurs (TCOs)

I.2.1. Contexte historique

La découverte des TCOs remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes [10]. L'utilisation pratique des TCOs a commencé lors de la découverte d'oxyde d'indium dopé avec l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ou ITO) en 1954 par G. Rupprecht. En 1960, il s'est avéré, que les couches minces de composés binaires tels que ZnO, SnO_2 , In_2O_3 et leurs alliages sont également de bons TCOs. Avant 1980, les composés ternaires tels que Cd_2SnO_4 , CdSnO_3 et CdIn_2O_4 ont été développés ainsi que des oxydes multi-composés de ZnO, CdO, SnO_2 et In_2O_3 . La plupart de ces matériaux TCOs sont des semi-conducteurs de type n [11]. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [12].

Actuellement, on trouve dans la littérature un nombre important de recherches réalisées sur ces TCOs, qui ont pu améliorer leurs propriétés optiques et électriques. Le dopage et le traitement thermique étaient les solutions les plus sollicitées. [1, 4, 13].

I.2.2. qu'est-ce qu'un TCO

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à

lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_{Opt} . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide [14]. la figure I.2 représente la structure de bande d'énergie des TCOs.

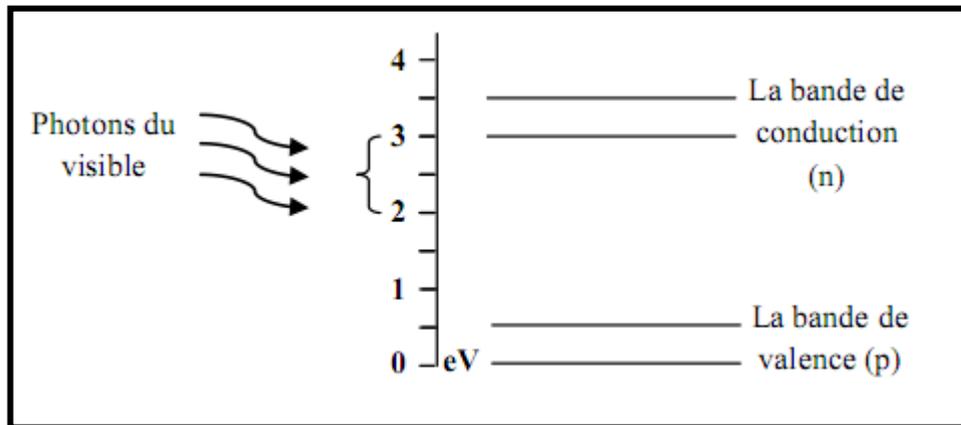


Figure I.2: Structure de bande d'énergie des TCOs [14].

Un TCO doit présenter trois paramètres importants : une grande transparence optique, une faible résistivité électrique et en revanche une bonne conductivité électrique. Les propriétés d'un TCO ne dépendent pas seulement de sa composition chimique, mais aussi des conditions de préparations et de la technique de dépôt utilisée [11].

I.2.3. Critères de choix des oxydes transparents conducteurs

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible et une conductivité électrique élevée. L'épaisseur, la température de dépôt, la toxicité, et le coût sont des facteurs qui peuvent également influencer le choix du matériau transparent conducteur pour des applications particulières [11].

Le facteur de qualité Q (appelé aussi figure de mérite Fm) d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport Conductivité électrique σ / absorbance optique dans le visible A [5] :

$$Q = \sigma/A = - \{R_s \cdot \ln(T + R)\}^{-1} = T \cdot \sigma \cdot d \quad (I.1)$$

Où : $\sigma[\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ conductivité électrique ; $A[\text{cm}^{-1}]$ coefficient d'absorption; $R_s[\Omega]$ résistance carré ; $T[\%]$ transmission totale dans le visible; $R[\%]$ réflectivité totale dans le visible; $d[\text{cm}]$ épaisseur du film.

Le tableau I.1 donne quelques facteurs de qualité pour des TCOs obtenus par CVD et cités dans la littérature :

Tableau I.1: Facteurs de qualité pour quelques TCOs [15].

Matériau	Résistance carré (Ω)	Absorbance dans le visible (A)	Facteur de qualité Q (Ω)
ZnO : F	5	0.03	7
In ₂ O ₃ : Sn	6	0.04	4
SnO ₂ : F	8	0.04	3
SnO ₂ : Sb	20	0.12	0.4

I.2.4. Propriétés des TCOs

I.2.4.a. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission, la réflexion et l'absorption. Ces phénomènes étant caractérisés par les paramètres T (Transmittance ou facteur de transmission), R (Réflectance ou facteur de réflexion), A (absorbance ou facteur d'absorption) [16] :

✓ **Le facteur de transmission T:**

Cette grandeur optique est définie comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière Transmise (I_T) à travers un matériau et l'intensité de la lumière incidente à sa surface (I_0).

$$T = I_T / I_0 \qquad T\% = T \cdot 100 \qquad (I-2)$$

✓ **Le facteur d'absorption A:**

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (I_A) et l'intensité lumineuse incidente (I_0)

$$A = I_A / I_0 \qquad A\% = A \cdot 100 \qquad (I-3)$$

✓ **Le facteur de réflexion R:**

La réflectance d'un matériau est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface (I_R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (I_0).

$$R = I_R / I_0 \qquad R\% = R \cdot 100 \qquad (I-4)$$

I.2.4.b. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semi-conducteurs à large gap [17] :

✓ La largeur de la bande interdite des TCOs

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap intermédiaire entre les isolants et les métaux. Le tableau I.2 représente les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents variant selon la méthode utilisée pour la déposition [17] :

Tableau I.2: Largeurs des bandes interdites de quelques TCOs.

TCO	Gap (ev)	Référence
SnO ₂	(3,6-4,2)	[17,18]
ZnO	(3,2-3,3)	[16]
ITO	4,2	[18]
ZTO	>3	[16]
TiO ₂	(3-3,2)	[17]

✓ La conductivité électrique : σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹

Du fait de l'aspect semi-conducteur dégénéré de ces matériaux, leur conductivité σ se réduit par la relation I-5 [16]. L'inverse de la conductivité est la résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$).

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = 1/\rho \quad (\text{I-5})$$

Où q , n et μ sont respectivement la charge électrique, le nombre de porteurs et la mobilité des porteurs dans le semi-conducteur.

✓ La résistance surfacique : R_s (Ω)

Comme les oxydes transparents conducteurs sont utilisés sous forme de couches minces, leurs propriétés électriques sont définies par la résistance surfacique R_s , connue sous le nom de la résistance carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité « ρ » et l'épaisseur « d » de la couche d'oxyde [17] :

$$R_s = \rho/d \quad (\text{I-6})$$

✓ La mobilité : μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)

La mobilité des porteurs est un paramètre qui influe sur la conductivité électrique, et l'augmentation de cette grandeur améliorera les propriétés électriques du TCO. La mobilité dépend essentiellement de la diffusion des porteurs de charge dans le réseau du matériau. En effet, plus la concentration des porteurs est élevée, plus leur diffusion devient importante [18].

I.3. Dioxyde d'étain SnO_2

L'oxyde d'étain ou « oxyde stannique » se trouve à l'état naturel sous forme de Cassitérite Minérale [19]. Il est un oxyde transparent conducteur de type n. Il a été le premier TCO à être Commercialisé [18]. Les films minces de cet oxyde sont utilisés de nos jours dans un large domaine d'applications tels que les électrodes, les piles au Lithium ...etc. Leur résistivité pouvant atteindre les $10^{-3} \Omega.\text{cm}$ lorsque le dépôt est dopé [20], il résiste aux hautes températures et aussi reste stable vis à vis de l'atmosphère [18].

I.3.1. Propriétés de dioxyde d'étain

I.3.1.a. Propriétés cristallographiques

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile [21]. La maille élémentaire est quadratique ($a = b = 3.738\text{\AA}$ et $c = 3.188\text{\AA}$) et contient six atomes: deux atomes d'étain ($R_{\text{Sn}^{4+}} = 0.71 \text{\AA}$) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène ($R_{\text{O}_2} = 1.40 \text{\AA}$) placés aux sommets d'un octaèdre régulier [22]. Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée sur la (figure I.3).

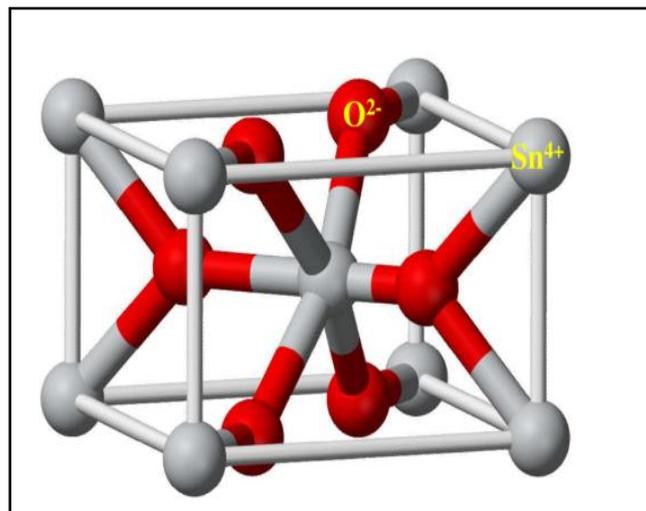


Figure I.3: Maille élémentaire du réseau de dioxyde d'étain de type rutile [23].

I.3.1.b. Propriétés physico-chimiques

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur de type-n à large bande interdite, le tableau I.3 résume quelques propriétés physico-chimiques de ce matériau :

Tableau I.3: Propriétés physico-chimiques du SnO₂ [19].

Propriétés	Valeur
Synonyme	Cassitérite, oxyde d'étain(IV), dioxyde d'étain, oxyde stannique
Formule	SnO ₂
Structure	Tétragonal
Poids moléculaire	150.69 g/mol
Aspecte	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	1500-1630 °C
D'ébullition	1800-1900 °C
Densité	6.90 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	Dans l'eau insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)

I.3.1.c. Le gap du SnO₂

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2eV [8, 9, 24], ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct [18]. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs \vec{k} (vecteur d'onde dans la zone de Brillouin (figure I.4)). Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement [25].

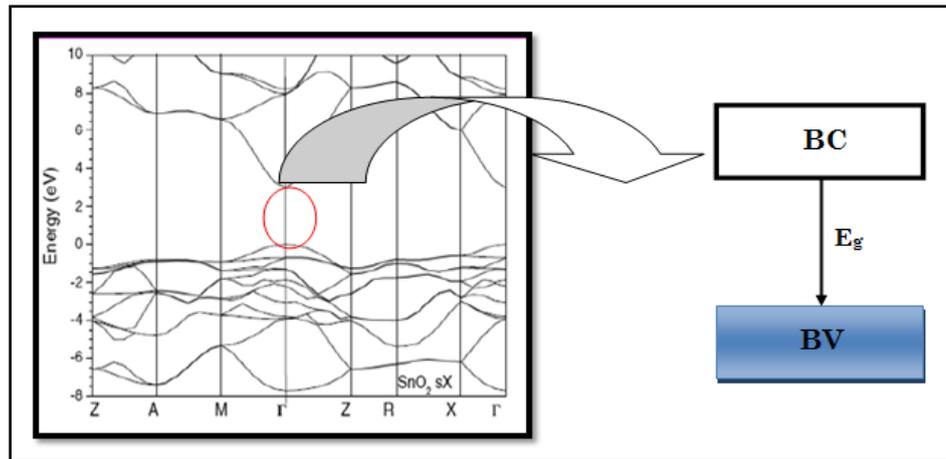


Figure I.4: Présentation de la structure de bande d'oxyde d'étain [26]

La structure de bande est caractérisée par [27] :

- Une bande de valence (BV) constituée d'orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques $2p$ des atomes d'oxygène (O_{2p}).
 $O: 1s^2 2s^2 2p^4$
- Une bande de conduction (BC) constituée d'orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques $5s$ et $5p$ des atomes d'étain (respectivement $Sn5s$, $Sn5p$), avec 90% de caractère S au niveau le plus bas
 $Sn: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$
- En raison de son caractère bien spécifique, à savoir une bande très large, les électrons générés dans cette bande peuvent acquérir une forte mobilité.

I.3.1.d. Propriétés optiques

Le dioxyde d'étain présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge (IR), et une forte absorption dans le domaine ultraviolet [16], tandis qu'il y a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible et il devient opaque au-delà de 1200 nm [25]. Un exemple de spectre de transmission d'une couche de $SnO_2:F$, est représenté sur la figure I.5:

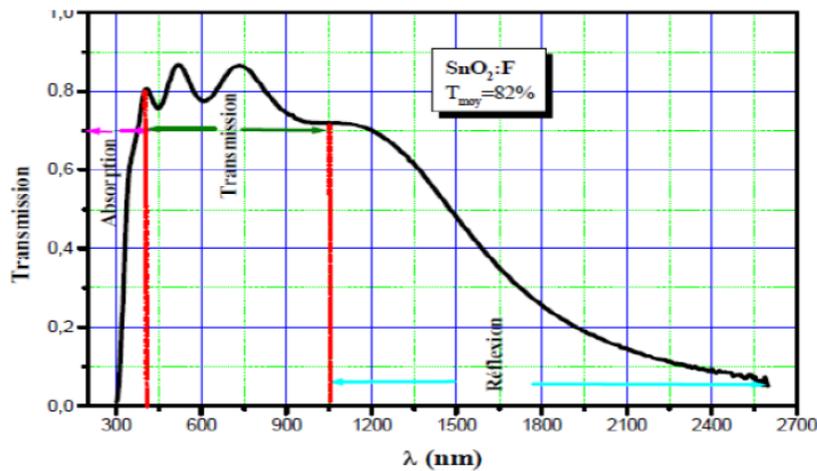


Figure 1.5: Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor [28]

I.3.1.e. Propriétés électriques

Dans un semi-conducteur, un courant électrique est favorisé par deux types de porteurs : les électrons et les trous [21]. Sous sa forme stœchiométrique, le SnO₂ est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, l'oxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type-n avec un gap de 3,6 eV. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type-n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons, elle est alors dite neutre- qu'elle peut céder sous l'effet de la température [26].

Le tableau I.4 donne les résultats des propriétés électriques (Résistivité) et optiques (transparence) des films SnO₂ en fonction de différentes épaisseurs :

Tableau I.4: Propriétés optiques et électriques de SnO₂ [16].

Epaisseur (μm)	Résistivité (Ω.cm)	Transparence (%)
0.15	$3,4 \cdot 10^{-2}$	>75% (vis)
0.20	$1,5 \cdot 10^{-2}$	>75% (vis)
0.30	$3,0 \cdot 10^{-3}$	>75% (vis)
0.40	$5,0 \cdot 10^{-4}$	>75% (vis)
0.50	$1,0 \cdot 10^{-3}$	<75% (vis)

L'oxyde d'étain présente une concentration en électrons libres de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm⁻³. Celui-ci peut être dopé pour améliorer ses propriétés électriques. Le SnO₂ est dopé principalement avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), l'arsenic (As) et le niobium (Nb) [16]. Le

fluor augmente la conductivité de l'oxyde d'étain et n'affecte pas sa transmission dans la gamme du visible. Ceci grâce aux grandeurs proches des tailles des atomes d'oxygène ($r=0.132$ nm) et du fluor (0.133 nm) ainsi que des énergies de liaisons Sn-F (466.5 kJ.mol⁻¹) et Sn-O (527.6 kJ.mol⁻¹) [18].

I.3.1.f. Phases caractéristiques de SnO₂

Plusieurs auteurs, constatent que les films d'oxyde d'étain déposés à des températures de 300°C pendant une heure sont de structure amorphe [29]. Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de synthèse sont généralement non stoechiométriques, et ils présentent des phases métastables telles que SnO et Sn₃O₄. La phase SnO apparaît à la température de dépôt de 400°C et disparaît à la température de 500°C. Cette phase se décompose en SnO₂ et Sn à une température de recuit de 450°C. Ceci montre qu'un recuit des films à 500°C est nécessaire pour avoir une bonne stoechiométrie de SnO₂ [17, 25]. La phase Sn₃O₄ apparaît lors d'un traitement thermique à 600°C pendant 5 mn et se transforme en SnO₂ après un recuit à 600°C pendant une durée d'une heure [16,17].

I.3.2. Procédés de dépôt des couches minces de dioxyde d'étain

Le dioxyde d'étain peut déposer en couches minces par plusieurs techniques telles que : pulvérisation cathodique [30], évaporation sous vide [31], sol gel [32], spray pyrolyse [12]. La classification des méthodes est présentée sur la (figure I.6) :

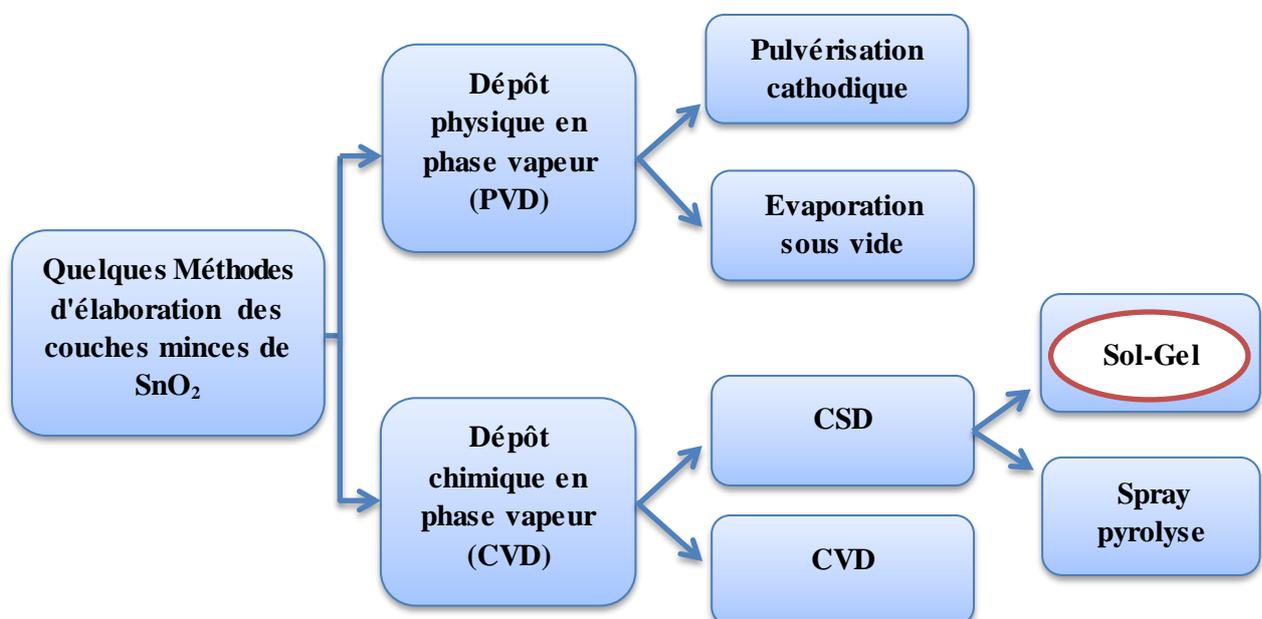


Figure I.6: Quelques Méthodes d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain.

Une étude bibliographique à montrer que l'SnO₂ est majoritairement élaboré par deux méthodes différentes : Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur [18], et les techniques de dépôt physique en phase vapeur [29]

I.3.2.a. Méthodes physiques : Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le développement de la technologie de vide a progressé considérablement pendant les trois dernières décennies et cela a permis le développement des techniques de dépôt sous vide telles que les techniques de base de la PVD sont : l'évaporation et la pulvérisation sous toutes ses formes. Ces techniques de dépôt permettent l'obtention d'une large variété de matériaux à température de dépôt relativement basse ($< 500\text{ °C}$), par exemple [6].

- ✓ Films métalliques (Al, Cu, Ti...etc.) et leurs alliages.
- ✓ Films des métaux réfractaires (Mo, Ta, W,...etc.).
- ✓ Films d'oxydes (ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ,...etc.).

1. Evaporation sous vide

La technique d'évaporation sous vide consiste simplement à évaporer ou à sublimer l'étain à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température [9]. Le chauffage dans cette méthode s'effectue par plusieurs techniques [21] :

- chauffage résistif : évaporation par effet Joule.
- chauffage par faisceau d'électrons : bombardement électronique.
- chauffage par faisceau laser.

Une fois évaporé, l'étain se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince de dioxyde d'étain après l'oxydation. le principe de cette méthode est représenté sur la figure I.7.

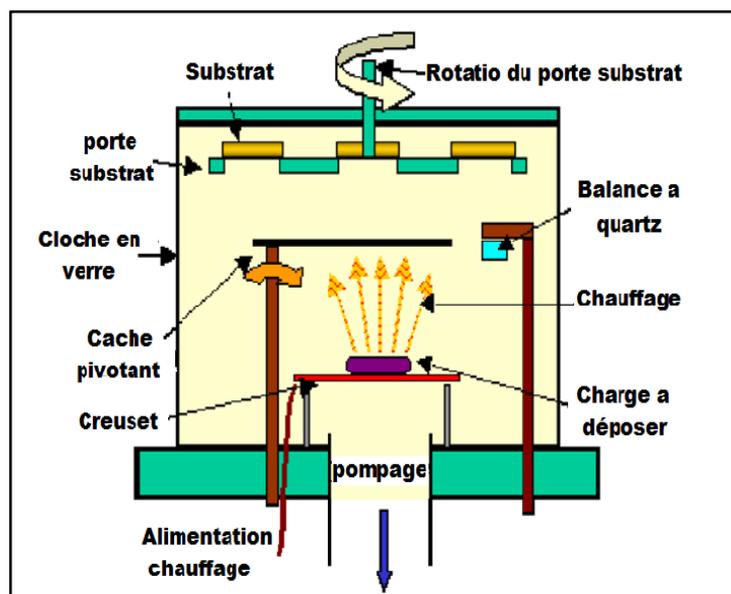


Figure I.7: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique [2]

2. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (en l'anglais : sputtering) est une technique couramment utilisée pour le dépôt des couches de métaux purs ou d'alliages [1]. Tous les appareils de pulvérisation reprennent le schéma représenté dans la figure I.8:

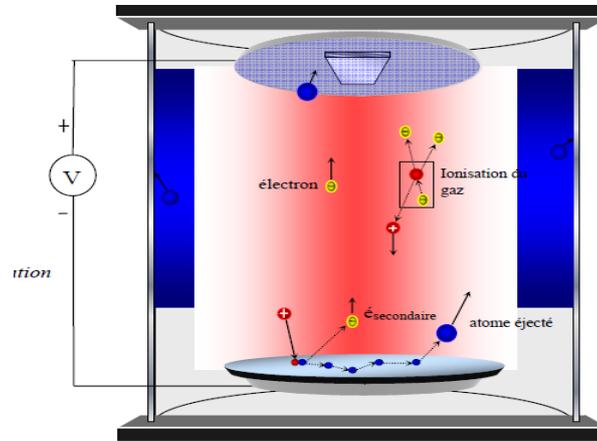


Figure I.8: Principe de pulvérisation cathodique [33].

Une cible et un substrat sont placés dans une chambre, où un vide secondaire est réalisé [34]. Le principe de cette technique consiste à bombarder la surface de la cible par des ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Lors du choc avec la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique. L'éjection d'atomes ou de groupement d'atomes du matériau a lieu et ces derniers viennent se déposer sur le substrat [35]. L'avantage de cette méthode est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de productions fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites [7]. Des décharges de différents types peuvent être utilisées : continues (DC) ou alternatives (le plus souvent à haute radio fréquence (RF) : 13.6 MHz). Afin d'augmenter les vitesses de dépôts, la plupart des bâtis de pulvérisation sont équipés d'une cathode dite magnétron [35].

I.3.2.b. Méthodes chimiques

1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Cette technique est l'une des plus utilisées pour le dépôt de couches minces d'oxydes métalliques (figure I.9). Dans le cas de l'oxyde d'étain, un gaz inerte (tel que l'argon) entraîne un précurseur réactif organométallique (tétra méthyl étain) ou bien des chlorures stanniques (SnCl_4 ou SnCl_2) dans le réacteur CVD [36]. Afin d'obtenir la formation d'un oxyde, un second flux d'oxygène est introduit parallèlement dans l'enceinte du réacteur. Le mélange

gazeux est dirigé vers le substrat qui est maintenu à une température élevée, lieu où se produit l'ensemble des réactions de décomposition des gaz et de formation de l'oxyde désiré [21].

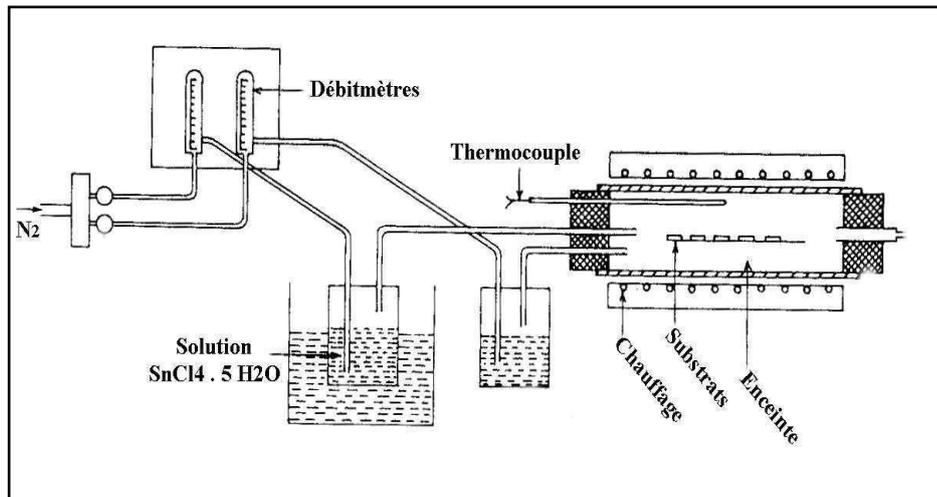


Figure I.9: Schéma d'un réacteur de dépôt d'oxyde d'étain par CVD [21].

Ce procédé présente deux avantages importants : Simplicité de mise en œuvre et déposition des films de SnO_2 homogènes à des températures relativement basses (350-400 C), Mais l'inconvénient est la maîtrise de la concentration molaire du dopant pour un éventuel dopage des films [20].

2. Dépôt chimique en phase liquide (CSD)

2.a. Spray pyrolyse

La pulvérisation chimique réactive spray est une technique de traitement utilisée, dans la recherche, pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable [37].

La figure I.10 propose un schémat expérimental du procédé. Les films d'oxyde d'étain sont obtenus à partir d'une solution aqueuse de chlorure d'étain pulvérisée sur un substrat à une température comprise entre 350°C-500°C [29].

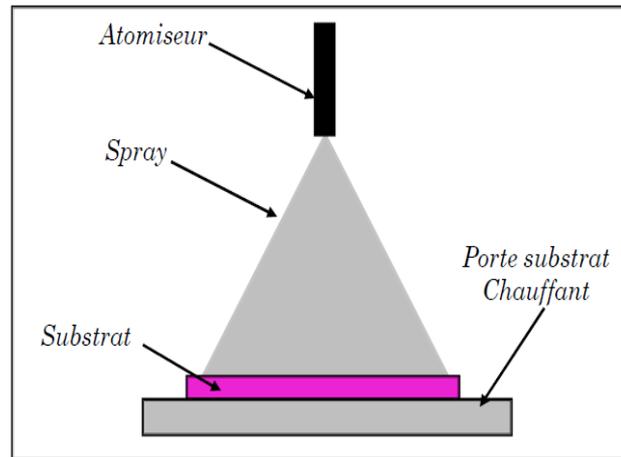


Figure I.10: Schéma du dispositif spray pyrolyse [38].

2.b. La méthode Sol-Gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [39]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes (figures I.11) [3]:

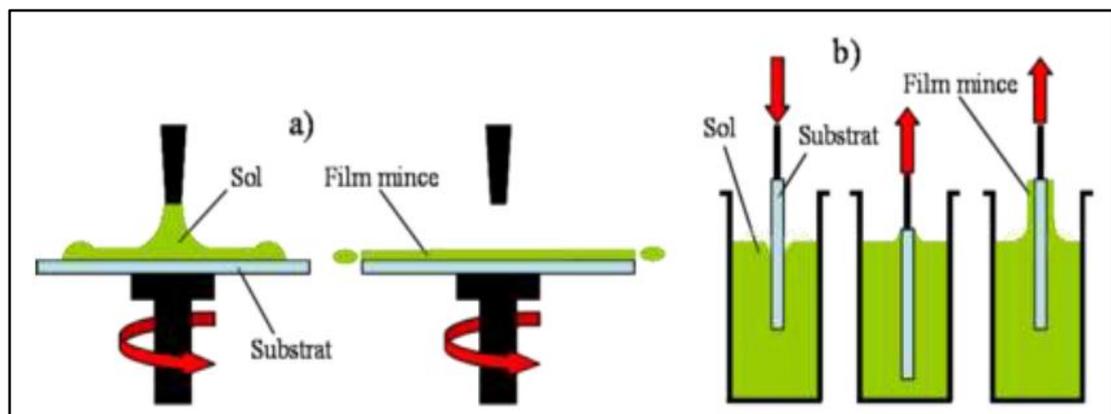


Figure I.11: Représentation schématique d'appareillages de dépôt par dip- et spin-coating [13]

a- Dispositif de Spin-Coating

b- Dépôt de couches minces par trempage-tirage

- ✓ **Dip coating (trempage-tirage):** Le principe de cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt, suivi d'un séchage pour l'évaporation du solvant. Finalement un recuit est nécessaire pour une cristallisation du dépôt.
- ✓ **Spin coating :** consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

I.3.3. Applications de dioxyde d'étain

Les propriétés d'oxyde d'étain SnO_2 démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans la suite, on va présenter les principales utilisations de ce matériau.

I.3.3.a. Cellules photovoltaïques

L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par le physicien français Alexandre Edmond Becquerel qui remarque la création d'un courant électrique lorsque la lumière excite certains matériaux [29]. Une cellule solaire photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer la lumière qu'il reçoit en énergie électrique. Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques sont les semi-conducteurs qui possèdent un gap suffisamment faible pour absorber le maximum du spectre solaire [21]. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé; le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap (E_{Opt}), le photon va transmettre son énergie à un électron de la bande de valence avec transfert vers la bande de conduction [26].

I.3.3.b. Vitrage à isolation thermique

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée [36]. En effet, leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur [21]. Le dioxyde d'étain fait partie des oxydes transparents conducteurs OTC, utilisés pour la réalisation de l'isolation renforcée. Son utilisation est confortée par son faible coût de revient vis-à-vis à d'autres oxydes métalliques comme l'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) et ses propriétés physiques intéressantes, telles que sa forte transmission optique dans le visible, ainsi que la grande réflexion dans l'infrarouge [29].

I.3.3.c. Capteurs de Gaz

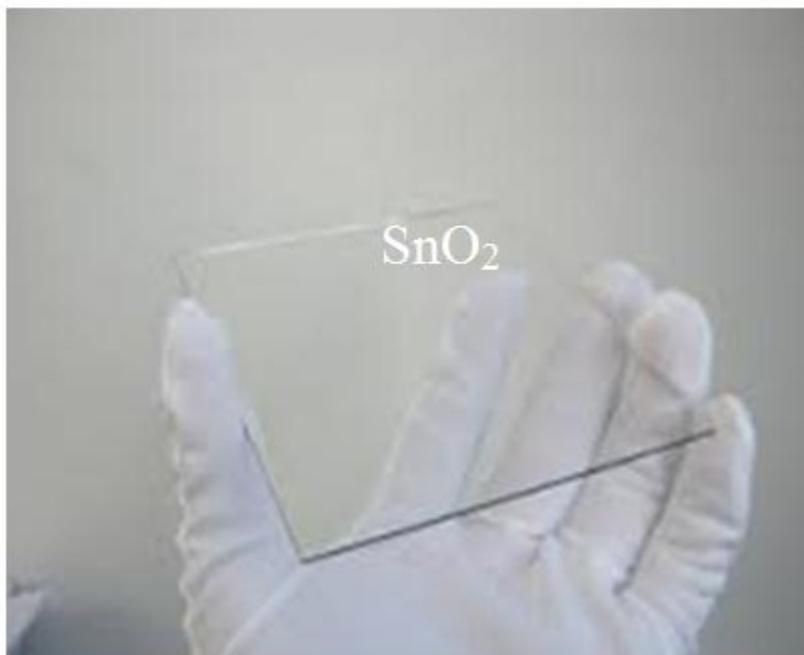
SnO_2 est très utilisé comme matériau de base des capteurs à gaz. Il est sans doute le plus utilisé dans le domaine de la surveillance atmosphérique et la détection des gaz toxiques. Son principe de détection repose sur la variation de la résistance électrique liée à l'adsorption de surface d'un grand nombre de gaz à des températures comprise entre (300 - 500°C) [29].

I.3.3.d. Piles au lithium

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite [36]. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydes à titre d'exemple dioxyde d'étain [19]. Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte qui regroupe le lithium, étain et magnésium : $\text{Li}_2\text{SnO}_3=\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ou bien sous forme de multicouches $\text{Sn}=\text{LiO}_2$ [26].

Chapitre II

Réalisation et caractérisation de dépôts



Dans ce chapitre, nous commençons par une présentation de la technique utilisée pour réaliser des couches minces du SnO_2 avant de présenter les différentes étapes d'élaboration de nos échantillons, puis nous décrivons les différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour leurs caractérisations structurales, optiques et électriques.

II.1. Procédé Sol-Gel

II.1.1. Généralités

Historiquement, la synthèse de gels poly silicates à partir de précurseurs alkoxydes suit de près la première préparation de tetrachloride de silice (SiCl_4) en 1824 .En 1845, un chimiste français, J.J. Ebelmen, fit réagir le SiCl_4 avec l'éthanol pour former le tetraethoxysilane , l'un des précurseurs couramment utilisés de nos jours lors de la synthèse de matériaux par voie sol-gel [40].

Le procédé sol-gel est apparu un peu avant le 20^{ème} siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température [4]. Cette méthode permet la fabrication d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres) [38] .la figure II.1 représentée les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par vois sol-gel :

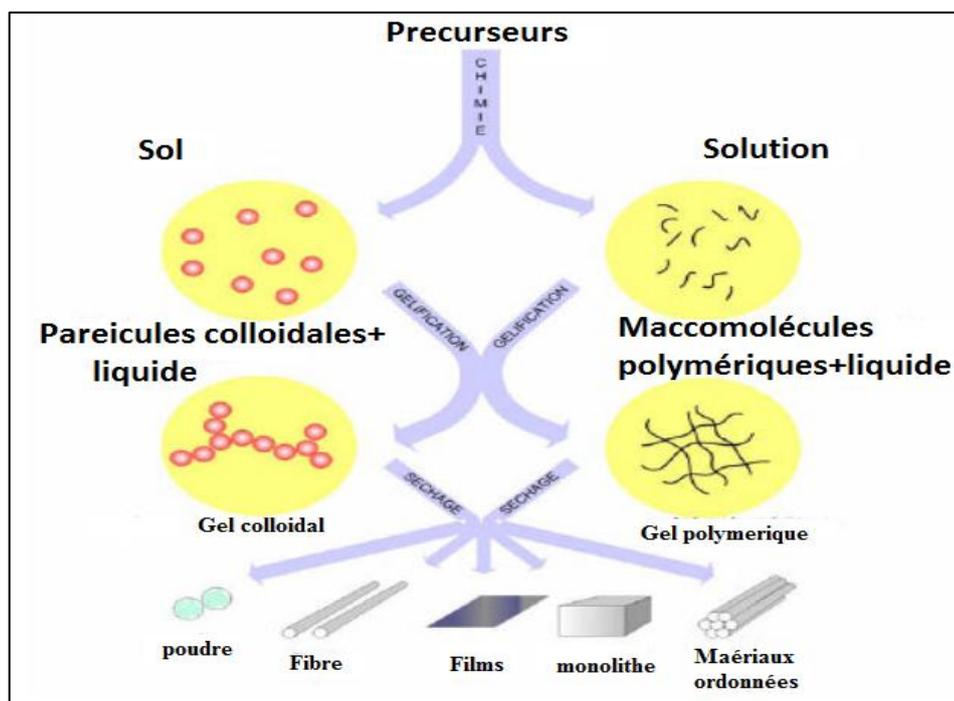


Figure II.1: Différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol – gel [2].

Ainsi, le procédé sol-gel a connu un essor considérable qui s'étend encore dans plusieurs domaines comme les céramiques, les biomatériaux ou encore les hybrides organiques-inorganiques [40].

II.1.2. Description

Parmi les différentes variantes de dépôt chimique en solution, la méthode sol-gel "solution-gélification" est la plus intéressante et la plus économique pour réaliser les couches minces. Cette méthode est basée sur l'hydrolyse et la condensation d'un mélange de précurseurs liquides par une réaction chimique de type polymérisation. Le principe physico-chimique de ce méthode consiste à : une solution liquide (appelée le sol) à base de précurseurs organométalliques se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation [41]. La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [42]. Nous pouvons dire que le processus Sol-Gel se fait en quatre grandes étapes [43]:

1. Etape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt.
2. Etape de dépôt des couches minces, où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel.
3. Etape de séchage, où la température joue un rôle fondamental. C'est à cette étape que se forme la couche mince d'aérogel amorphe.
4. Etape de densification où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale. Dans cette étape de traitements thermiques, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

II.1.3. Précurseurs

Il y a deux natures de précurseurs utilisés pour constituer la solution [38] :

- ✓ **Précurseur inorganique** : Ce sont des sels de type cation métallique. Dans ce cas l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse
- ✓ **Précurseur organique** : les précurseurs métal-organiques les plus couramment utilisés sont les alkoxydes métalliques de la formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne d'alkyle de type (C_nH_{2n+1}) , dispersés dans un

solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alkoxyde). L'hydrolyse consiste à remplacer les ligands alkoxydes (-OR) par des ligands hydroxyles (-OH). Les réactions de condensation des ligands hydroxyles produisent des oligomères ou des polymères composés de liaisons de type M-O-M.

II.1.4. Mécanismes réactionnels

Les alkoxydes métalliques sont premièrement dilués dans un solvant organique (généralement de l'alcool). Leur transformation *sol-gel* (solidification) intervient à travers un mécanisme de polymérisation inorganique basé sur deux réactions: *l'hydrolyse* et la *condensation* :

✓ L'hydrolyse

L'hydrolyse du précurseur organométallique fait apparaître un groupement alcool R-OH. La réaction se répète sur chaque groupement OR lié à l'atome métallique et peut s'écrire comme suit [4]:



✓ La condensation

Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse sont des nucléophiles et vont, au cours de l'étape de condensation, entraîner la création des ponts (M-O-M) [44] :



II.1.5. Paramètres qui influencent la cinétique des réactions

Les paramètres de synthèse jouent un rôle important sur la cinétique des réactions chimiques, mais aussi sur la morphologie des matériaux élaborés par voie sol-gel [40] :

✓ La température :

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [45].

✓ Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration

Ce choix est fonction du type de l'échantillon que l'on veut élaborer ainsi que de réactivité de l'alkoxyde, Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors

de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [20].

✓ Le solvant

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau, et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [38].

✓ Le pH du sol (choix du catalyseur)

Les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation étant lentes à température ambiante, un catalyseur acide ou basique, est généralement ajouté à la solution. Le type et la proportion du catalyseur influencent grandement les propriétés structurales des gels [46].

II.1.6. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel :

Dans le tableau II.1, On peut néanmoins tenter de citer les différents avantages et inconvénients de la méthode Sol-Gel :

Tableau II.1: Différents avantages et inconvénients de la méthode Sol-Gel.

Les Avantages [47-49]	Les inconvénients [20,50]
La synthèse à basse température par rapport aux techniques utilisées actuellement pour la réalisation de verres. Ceci implique notamment un coût des matériels relativement faible ,	La limite majeure est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres,
Conduire à des matériaux très purs, homogènes et stœchiométriques.	Coût des précurseurs alcoxydes élevé,
Dépôt de couches minces sur les deux faces du substrat en une seule opération,	Manipulation d'une quantité importante de solvants,
Facilité d'obtention de dépôts multicouches.	Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

II.2. Procédure de dépôt des couches minces de SnO₂

II.2.1. Préparation des sources et des solutions

Pour obtenir des couches minces de dioxyde d'étain nous avons utilisé les produits chimiques représentés dans le tableau II.2 :

Tableau II.2: Différents produits chimiques utilisés pour l'élaboration des couches minces SnO₂ par voie sol-gel.

Produit	Formule	Pureté (%)	
Dichlorure d'étain hydraté	SnCl ₂ .2H ₂ O	99.99	Aldrich
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	99	
Acide acétique	CH ₃ COOH	99	

Nous présentons dans le tableau II.3, les différentes propriétés physico-chimiques de Di-chlorure d'étain hydraté (SnCl₂-2H₂O) qui utiliser dans ce travail comme un matériau de source de l'étain :

Tableau II.3: Propriétés physico-chimiques du chlorure d'étain (II) di hydraté.

Nom	Chlorure d'étain (II) di hydraté
Synonymes	Chlorure stanneux ; di chlorure d'étain ; sel d'étain
Apparence formule moléculaire	Solide cristallin blanc ; inodore (SnCl ₂ .H ₂ O)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	225.63
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2.71
Densité	2.71
Point d'ébullition (°C)	652
Point de fusion (°C)	38
Solubilité (g.l ⁻¹)	1187 dans l'eau à 20 °C

Les solutions appropriées à subir une transformation *Sol-Gel* à SnO₂ ont été préparées selon l'organigramme schématisé ci-dessous (figure II.2) :

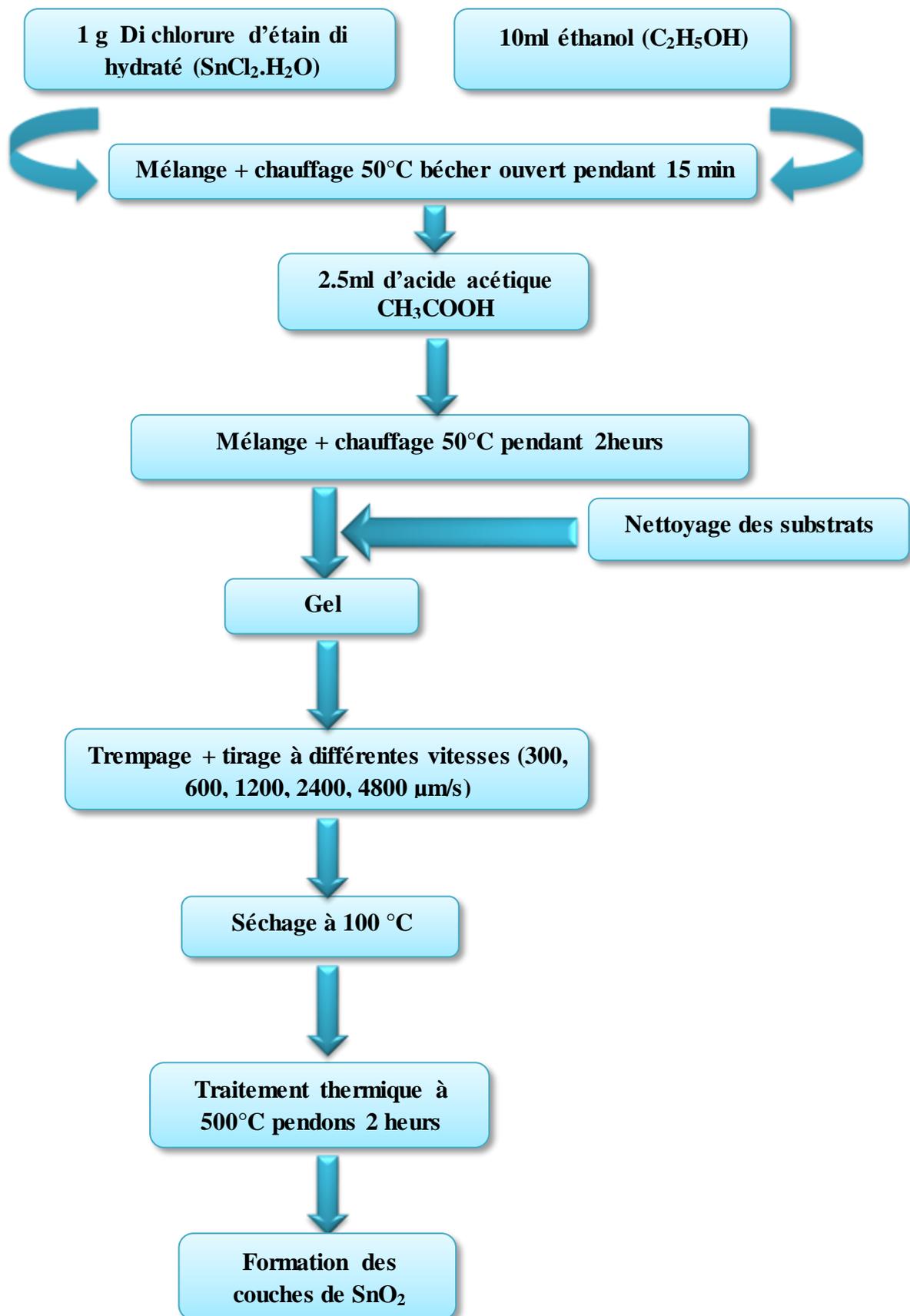


Figure II.2: Différentes étapes de préparation des couches minces de dioxyde d'étain

II.2.2. Choix du substrat de dépôt

Le dépôt de SnO_2 s'effectuera sur des substrats de verre de surface carrée $2 \times 2 \text{ cm}^2$ d'épaisseur égale à 1 mm, Ce choix de verre est dû à deux raisons :

- ✓ Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence.
- ✓ Ces substrats sont ceux que nous avons couramment utilisés pour les essais préliminaires vu leur faible coût ; l'indice de réfraction, est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant, leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C .

II.2.3. Nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de l'état de surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toutes traces de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'œil, ni rayures ni défaut de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat. C'est Pour cela, les substrats ont été nettoyés avant leur trempage dans la solution selon le protocole standard suivant :

- ✓ Rinçage à l'eau distillée puis à l'acétone pendant 15 min;
- ✓ Rinçage à l'eau distillée;
- ✓ Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à Ultrason pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat, ensuite ils sont nettoyés dans un bain d'eau distillée à l'Ultrason;
- ✓ Séchage avec un papier optique.

II.2.4. Dépôt des films par Dip-Coating (trempage-tirage)

Le principe de cette technique est assez simple. Il repose sur l'immersion d'un substrat dans une solution, ensuite le substrat est retiré verticalement à une vitesse constante ce qui permet de déposer une couche mince sur les deux côtés du substrat comme le montre sur la figure.II.3.

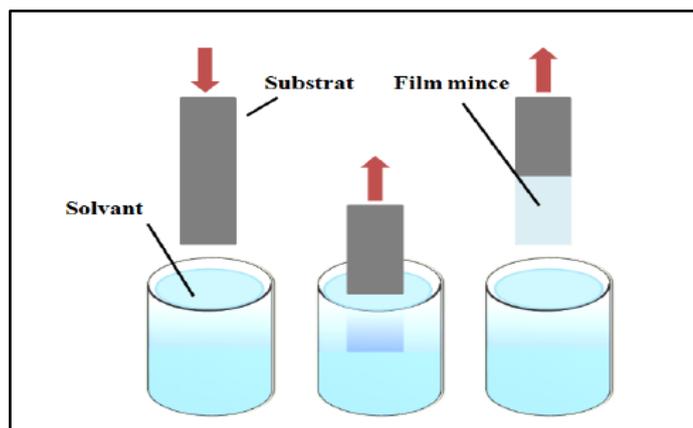


Figure II.3: Principe du dépôt des couches minces par dip-coating [51].

Dans ce travail, L'élaboration des couches minces SnO_2 s'effectue à l'aide d'un dispositif de dip-coating « DIPCOATING UNIT model N° : HO-TH-02 » (Figure II.4) monté au laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Constantine 1 :

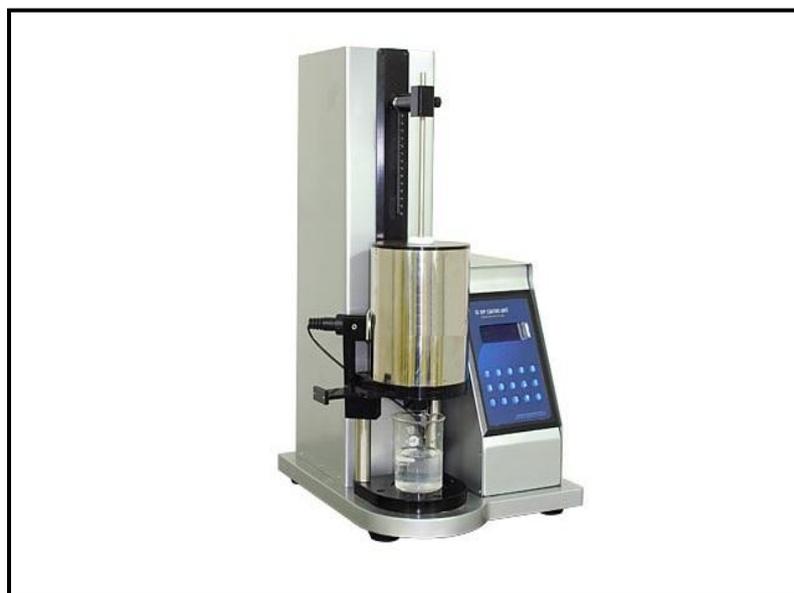


Figure II.4: Dispositif expérimental de trempage-tirage utilisé au *Laboratoire Couches Minces et Interfaces de l'université de Constantine I.*

Le substrat, fixé à une pince, est soigneusement disposé au-dessus du récipient qui contient la solution (adhésion minimale de la solution au récipient). On descend alors le substrat à une vitesse constante. Une fois le substrat immergé, on laisse pendant quelques secondes se stabiliser la surface du liquide et on le remonte à vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon. Les stries sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatiles.

Il est possible d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée. Lorsque la viscosité du liquide, notée « η », et la vitesse de retrait du substrat sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé, notée « d », est donnée par la relation [21 ,40].

$$d=C \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (\text{II- 4})$$

Où v_0 est la vitesse de tirage ; ρ la densité ; g la constante de gravité et C : est une constante qui est égale à 0.8 pour les liquides considérés comme newtoniens.

II.2.5. Conditions et paramètres d'élaboration

Les couches minces de SnO_2 sont déposées par la technique Sol-Gel dip coating (SGDC) sur des substrats de verre, nous avons fixé le nombre de couches a 5 couches et changé à chaque fois la vitesse de retrait (300, 600, 1200, 2400, 4800 $\mu\text{m/s}$), Après le dépôt les échantillons [05 couches $\text{SnO}_2/\text{Verre}$] ont subis des traitements thermiques (recuits) sous air à 500°C pendant 2 heures. Les conditions expérimentales du dépôt des couches minces d'oxyde d'étain, sont résumées ci-dessous (tableau II.4):

Tableau II.4: Conditions expérimentales du dépôt des couches minces d'oxyde d'étain.

N° des couches	5
Temps d'émersion	1 min
Vitesse de retrait	300, 600, 1200, 2400, 4800 $\mu\text{m/s}$
Température de séchage	100 °C
Temps de séchage	10min
Température de recuit	500 °C
Temps de recuit	2 heures

II.2.6. Séchage et traitement thermique :

La densification est le dernier traitement des gels. Il est essentiel pour éliminer les espèces volatiles avant fermeture des pores et également pour éliminer des gradients de densité et de contraintes liés aux cinétiques d'évacuation des liants [20]. L'étape de formation des gels et du dépôt est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit ou traitement thermique (figure II.5). Le séchage s'effectue à 100°C, et il a pour but d'éliminer la quasi-totalité des solvants. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique destiné à le transformer en un film dense [25]. Les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables. Ces deux opérations sont nécessaires à l'obtention de couches minces de bonnes qualités [20].

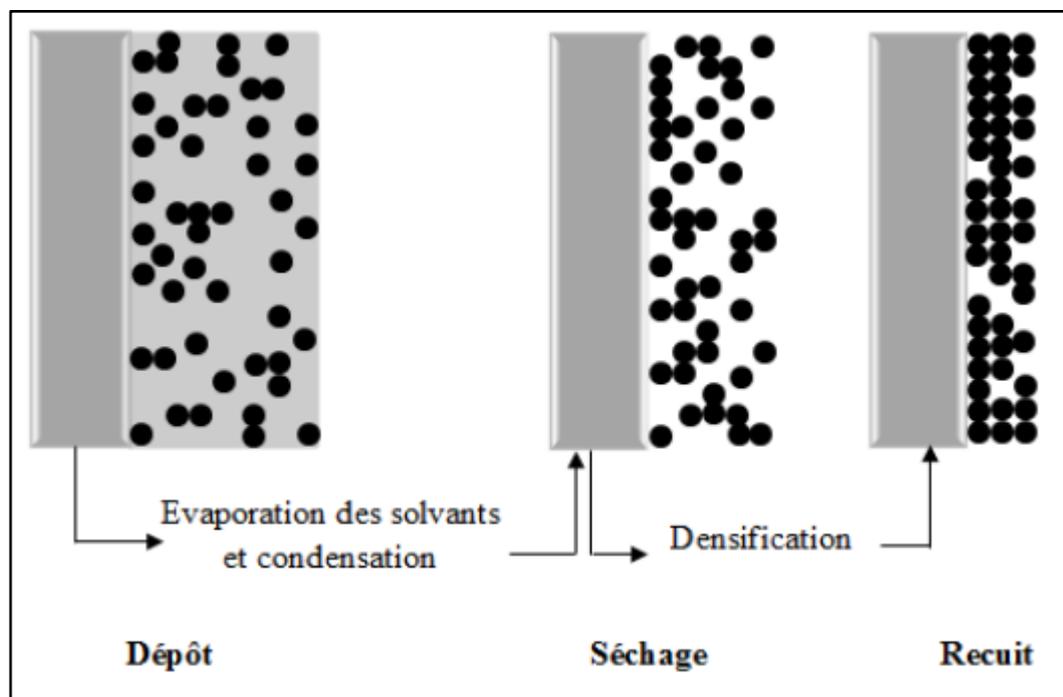


Figure II.5: Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces [52].

II.3. Méthodes de Caractérisation des couches minces d'oxyde d'étain

II.3.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et une autre partie est diffusée ν_{diff} [49]. Cette diffusion a lieu soit avec la même fréquence, c'est la diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente, c'est la diffusion Raman. Si $\nu_{\text{diff}} < \nu_0$ on a la diffusion Raman Stokes. Si $\nu_{\text{diff}} > \nu_0$ on a la diffusion Raman anti-Stokes.

d'intensité beaucoup plus faible [53]. La figure II.6 montre des échanges d'énergie en diffusion Raman.

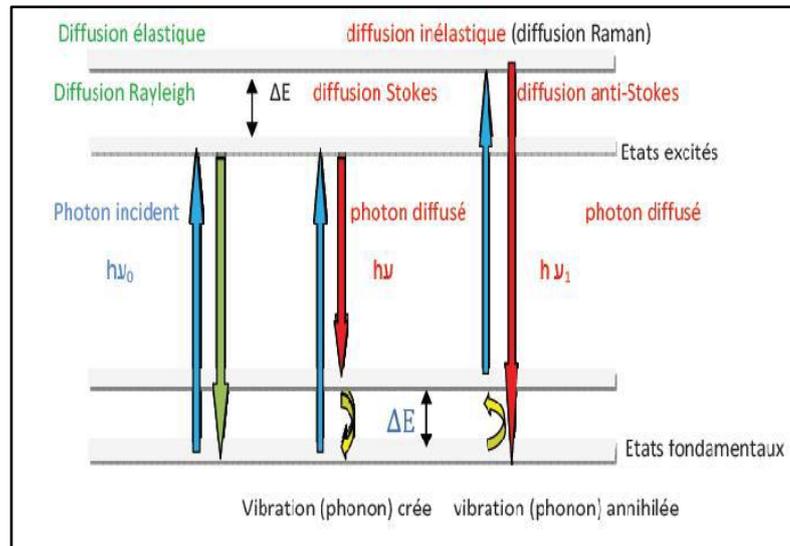


Figure II.6: Processus de diffusion Raman [49]

Cette spectroscopie met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés: nature et environnement des atomes, symétrie, structures cristallines...etc [53]. Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variables dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire [49]. La figure II.7 représente un schéma de l'appareillage de la spectroscopie Raman.

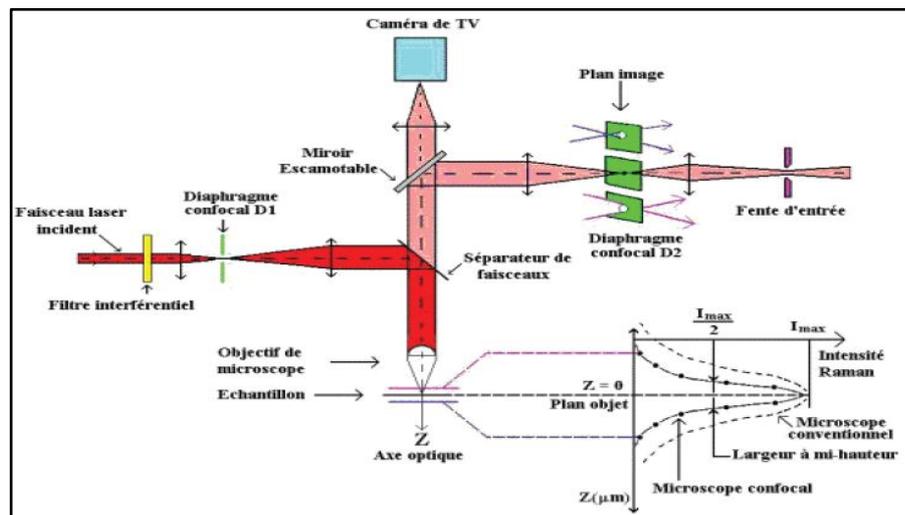


Figure II.7: Schéma du montage expérimental de la spectroscopie Raman [54].

Dans notre étude, les spectres Raman sont enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un microscope de type **RENISHAW INVIA** (figure II. 8).

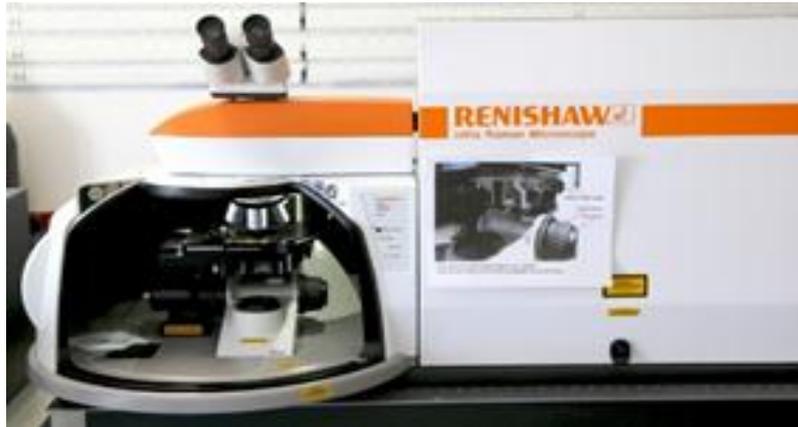


Figure II.8: Dispositif expérimental de la rétrodiffusion (μ -Raman).

II.3.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique [25]. Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de type **UV-3101 PCSHIMADZU** à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 300 jusqu'à 900 nm, dont le principe de fonctionnement est présenté sur la (figure II.9).

- ✓ Un substrat de référence est placé sur une fente de l'appareil et l'autre fente reste vide qui est traversée par la lumière et donc on obtient un spectre de substrat. Le spectre obtenu est enregistré comme un spectre de base. Cette étape vise à éliminer des effets du substrat.
- ✓ L'échantillon est placé sur la deuxième fente et le substrat de référence reste à la première fente. Les spectres enregistrés représentent seulement la transmission ou l'absorption des couches minces déposées.

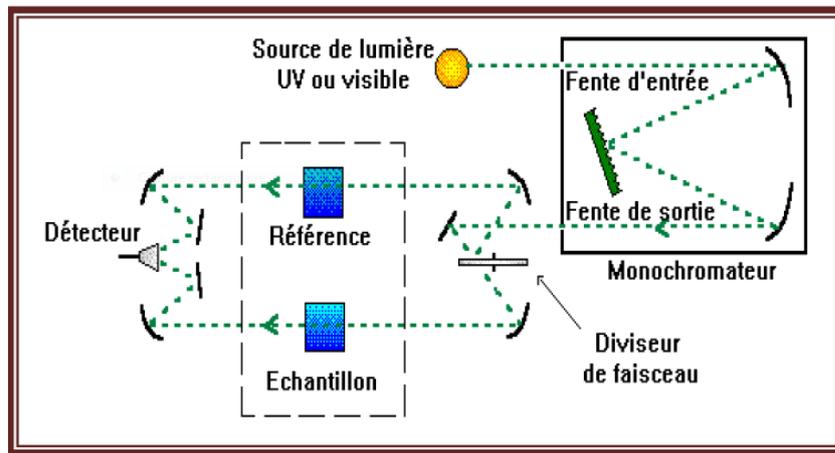


Figure II.9: Représentation du principe de spectromètre UV-VISIBLE [35]

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer le coefficient d'absorption, la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap optique), l'énergie d'Urbach (désordre).

II.3.2.a. Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche mince on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Béer ou souvent appelée tout simplement la loi de Beer [5]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II-5})$$

Si on exprime la transmittance T en (%), le coefficient d'absorption est donné par:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T\%} \quad (\text{II-6})$$

Où d : est l'épaisseur de la couche et T : la transmittance

II.3.2.b. Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par *Tauc*, où le gap optique (E_{opt}) est relié au coefficient d'absorption α par [53]:

$$(A h\nu)^n = A (E_{\text{opt}} - h\nu) \quad (\text{II-7})$$

Où A est une constante (reflétant le degré de désordre de la structure solide) ; E_{opt} est le gap optique exprimé en eV ; $h\nu$ est l'énergie photonique en eV ; $n = 2$, pour un gap direct ; $n = 1/2$, pour un gap indirect.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $h\nu$, pour déterminer le gap direct, et que l'on prolonge la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$), on obtient la valeur de E_{Opt} [42] :

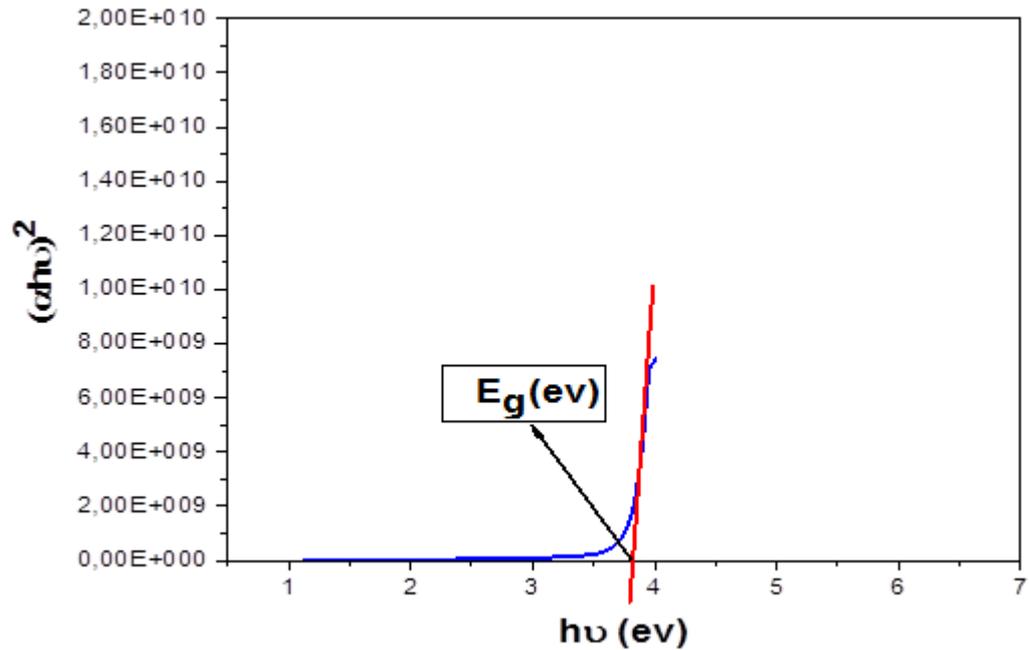


Figure II.10: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO_2 .

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [55]:

$$\alpha = a_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II-8})$$

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction $h\nu$ (Figure II.11), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln(\alpha) = \ln(a_0) + \left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{II-9})$$

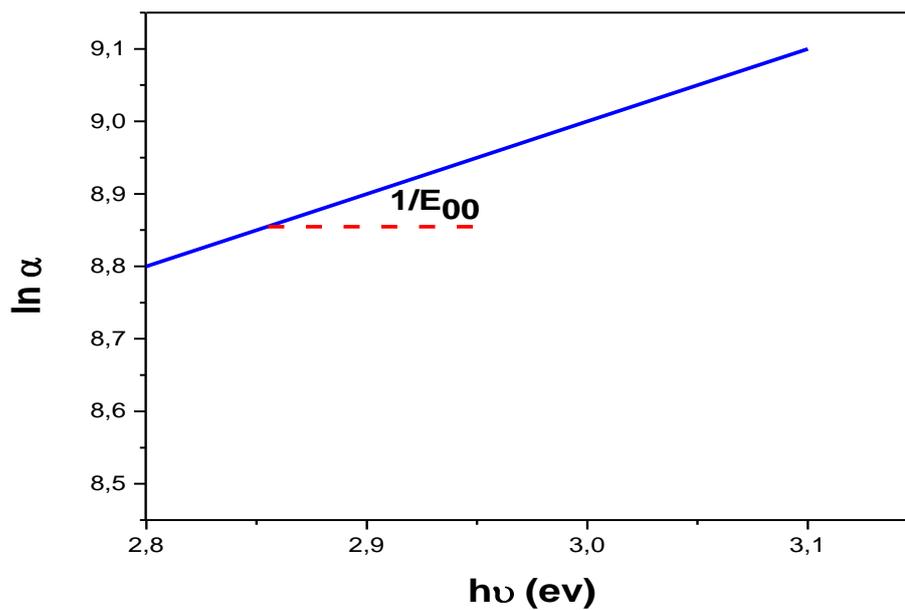


Figure II.11: Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de SnO_2

II.3.3. Caractérisation électrique

Les mesures électriques ont été effectuées par la méthode des quatre pointes. Cette mesure permet de connaître R_s très rapidement. Une sonde composée de 4 contacts métalliques alignés est appliquée sur la surface de l'échantillon [56] (figure II.12).

Cette méthode simple et rapide qui mesure la résistivité des couches minces. Elle est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant ou isolé par une jonction [56]. Elle est basée sur l'utilisation de quatre pointes (sondes) équidistantes en contact direct avec la surface de l'échantillon [13]. Deux géométries de mesure peuvent exister: pointes alignées et pointes disposées en carré. Dans la configuration des 4 pointes alignées, les deux pointes externes servent à amener le courant « I » tandis que les deux pointes internes permettent la mesure de la différence de potentiel « V ». Ces électrodes sont disposées de manière équidistante et possèdent une distance « a » [52].

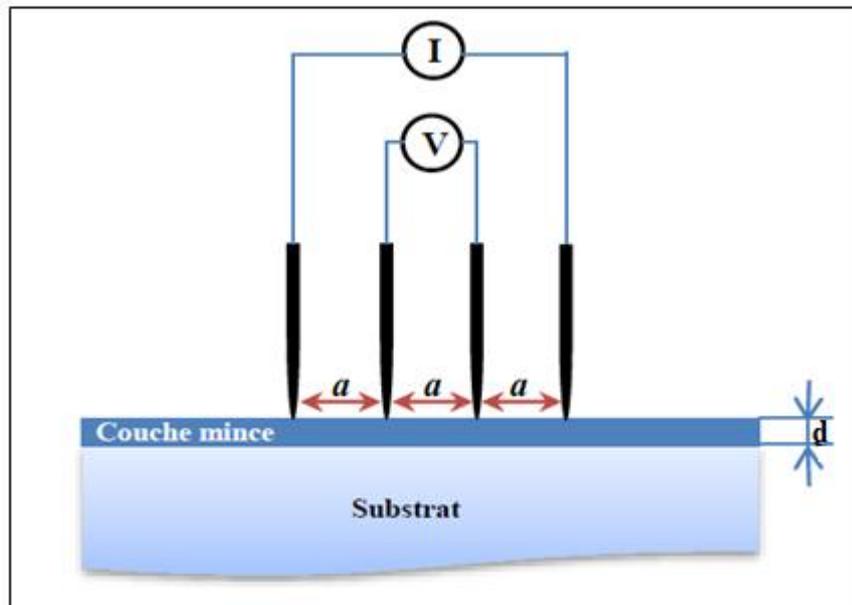


Figure II.12: Schéma représentatif du principe de la méthode de quatre pointes [13].

Lorsque la distance a entre les bornes est très supérieure à l'épaisseur du film mince, *i.e.* $d \ll a$ (l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions), les dimensions latérales peuvent être considérées comme infinies. Dans ce cas, un modèle bidimensionnel de la conduction est considéré "une propagation cylindrique des lignes de champs dans la couche mince" et donne [52]:

$$\frac{V}{I} = K \cdot \frac{\rho}{d} \quad (\text{II.10})$$

Où :

ρ : la résistivité de la couche, d : l'épaisseur et le coefficient K , $K = \frac{\ln 2}{\pi}$

Le rapport caractérisant la couche se note R_S et s'exprime en Ω . A un coefficient K prêt, R_S est le rapport entre la tension V et le courant I .

D'après les considérations précédentes, nous avons la formule pour déduire la résistivité de la mesure quatre pointes en connaissant l'épaisseur:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \right) d = R_S \cdot d \quad (\text{II.11})$$

Chapitre III

Résultats expérimentaux et interprétations



Ce chapitre concerne l'étude des résultats expérimentaux des couches minces de SnO_2 , déposées par la méthode sol-gel (dip-coating) sur des substrats de verre. L'influence de la vitesse de retrait sur les différentes propriétés a été étudiée.

III.1. Propriétés structurales

La spectroscopie Raman permet de caractériser la composition moléculaire et la structure d'une couche mince par la détermination des différents niveaux d'énergie vibrationnelles et rotationnelles de molécules.

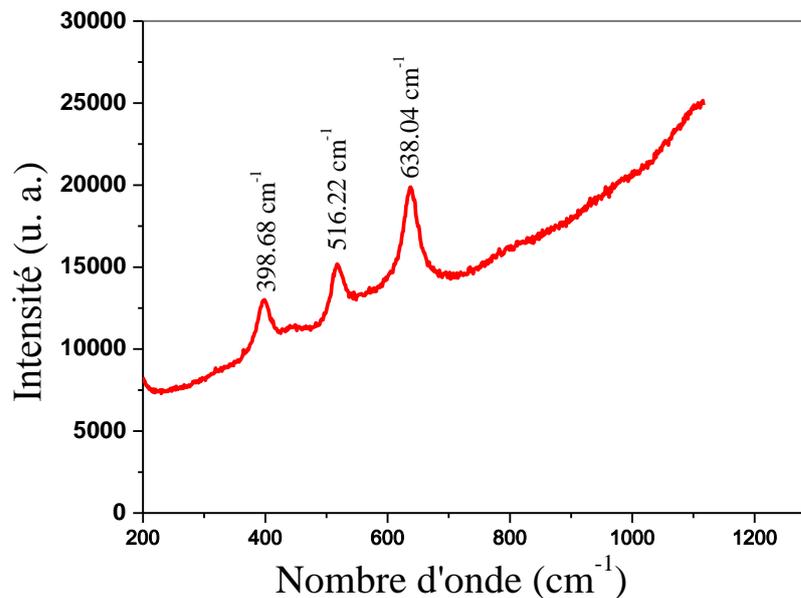


Figure III.1: Spectre Raman d'une couche mince SnO_2 (05 couches) élaborée à vitesse de $1200 \mu\text{m/s}$

Le spectre Raman des couches minces SnO_2 obtenue à $1200 \mu\text{m/s}$ est présenté sur la figure III.1. La cellule unité du SnO_2 rutile tétragonal contient deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène qui donne quatre modes actifs Raman: A_{1g} , E_g , B_{1g} et B_{2g} et deux modes actifs IR: A_{2u} , E_u [57-59]. En remarque l'apparition des trois pics situés à 398.68 cm^{-1} , 516.22 cm^{-1} et 638.04 cm^{-1} . En plus on observe que, le pic le plus intense observé à 638.04 cm^{-1} . Ce pic attribué au mode principal A_{1g} de la phase rutile de SnO_2 qui correspond aux vibrations d'expansion et de contraction des liaisons Sn-O, cette résultat été en bon accord avec la littérature [60-62]. Tandis que, le pic situé à 398.68 cm^{-1} attribué au mode de vibration A_{2g} qui correspond à la vibration des atomes Sn et O dans le plan perpendiculaire à l'axe c [63]. En plus de ces pics, on remarque l'apparition d'un autre pic situé à 516.22 cm^{-1} .

III.2. Propriétés optiques

III.2.1. Transmittance

La spectrométrie UV-Visible est une méthode de caractérisation optique particulièrement bien adaptée à l'étude de matériaux déposés en couches minces. Nous avons choisi d'utiliser cette méthode pour caractériser les propriétés optiques de nos dépôts SnO₂. Les spectres de transmission des couches minces étudiées sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique et le désordre.

Sur la figure III.2, nous avons regroupés les spectres de transmission des couches minces d'oxyde d'étain dans la gamme de 300 à 900 nm. Les spectres sont obtenus en fonction de la vitesse de retrait. Bien que l'allure générale des spectres soit identique, ceux-ci sont composés de deux régions :

- ✓ Une région de forte absorption ($\lambda \leq 380\text{nm}$) qui correspond au domaine d'ultraviolet où le spectre présente une partie linéaire, qui accord à l'absorption fondamentale dans les films de SnO₂, cette absorption a due à la transition électronique inter bande, la variation de la transmission dans cette région est exploité pour la détermination du gap d'énergie [29].
- ✓ Une région de forte transmission (380–900 nm), domaine du visible, où le spectre présente une transmission de l'ordre de 84 à 88%. Ces valeurs, rapportées par plusieurs auteurs [64], confère aux couches minces de SnO₂ le caractère de transparence dans le visible. Cette région est utilisée pour déterminer d'autres paramètres optiques tels que l'indice de diffraction, l'épaisseur... [55].

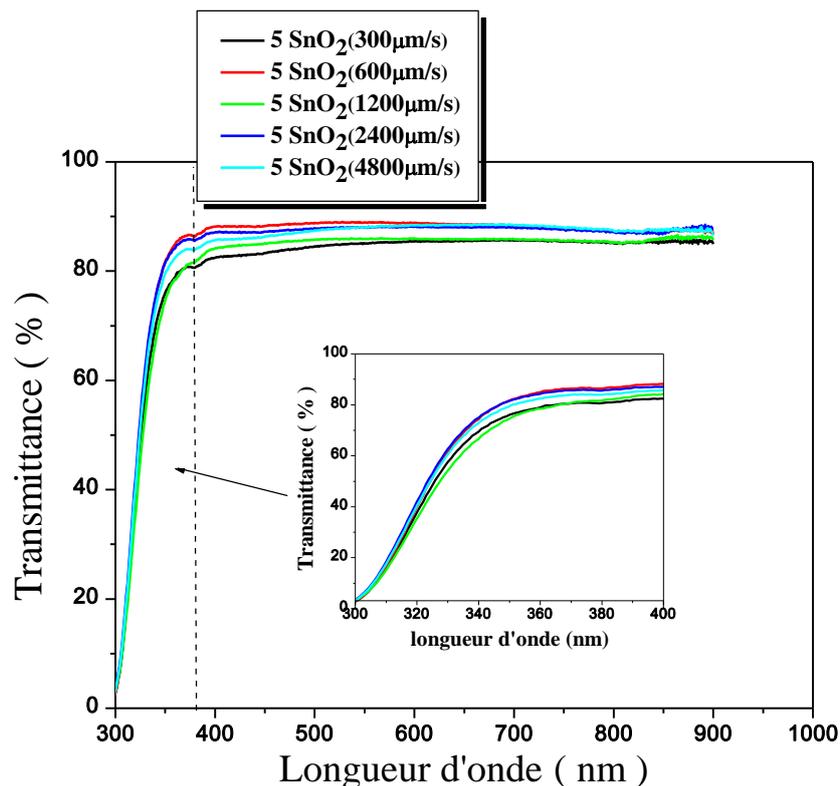


Figure III.2: Spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde d'étain en fonction de la longueur d'onde.

A partir de la figure III.2, on constate que les films minces d'oxyde d'étain sont transparents dans les visibles et opaques dans l'ultraviolet. On montre aussi que tous les films sont caractérisés par une transmission moyenne de 84 à 88% dans la région visible du spectre. Nous remarquons aussi que l'augmentation de la vitesse de retrait conduit à l'augmentation de la transmission optique (c-a-d: on observe que la valeur minimale de la transmission apparaît à la vitesse de $300\mu\text{m/s}$). D'autre part, on observe un décalage du seuil d'absorption avec l'augmentation de la vitesse de retrait vers les grandes énergies.

En plus, n'oublie pas l'observation d'absence des franges d'interférences dans la région de forte transparence. Ces franges sont généralement attribuées aux réflexions multiples qui se produisent aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. L'absence de telles franges traduit le fait que nos films sont minces [28,55].

III.2.2. Gap optique et désordre

La largeur de la bande interdite d'oxyde d'étain (SnO_2) a été déterminée à partir des spectres de transmission au moyen d'une méthode graphique par l'utilisation de la relation

(II.7) comme il a été détaillé dans le chapitre précédent. Le tableau III.1 représente les valeurs du gap optique et le désordre obtenus en fonction de la vitesse de retrait. Ces valeurs de gap optique sont presque en accord avec ceux de [12,24].

Tableau III.1: Valeurs du gap optique et du désordre des couches minces SnO_2 en fonction de vitesse de retrait.

N° de couches	Vitesse de retrait ($\mu\text{m/s}$)	Température et temps de recuite	Atmosphère de recuit	Gap optique E_{opt} (eV)	Désordre E_{00} (meV)
05	300	500°C pendant 02 heures	Air	3.87	197.9
	600			3.85	185.9
	1200			3.82	211.7
	2400			3.84	190.8
	4800			3.85	194.7

La figure III.3 représente la variation du gap optique des films minces de SnO_2 pour différentes vitesses de retrait. Comme on peut le voir, le gap décroît légèrement avec l'augmentation de la vitesse de retrait. Sauf que, dans les vitesses de retrait inférieures à $1200\mu\text{m/s}$, on assiste à une légère diminution dans le gap optique.

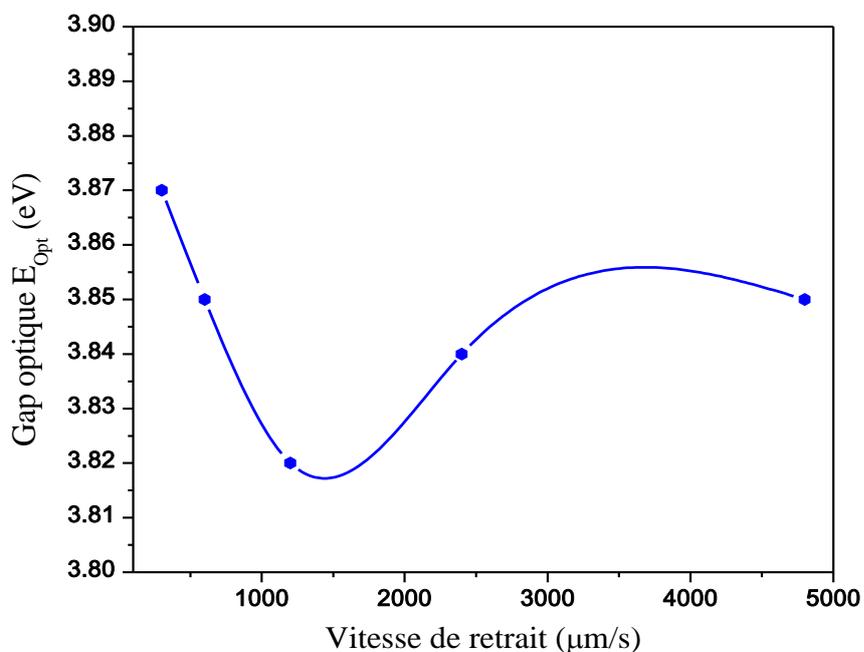


Figure III.3: Variation du gap optique des couches minces de SnO_2 avec la vitesse de retrait.

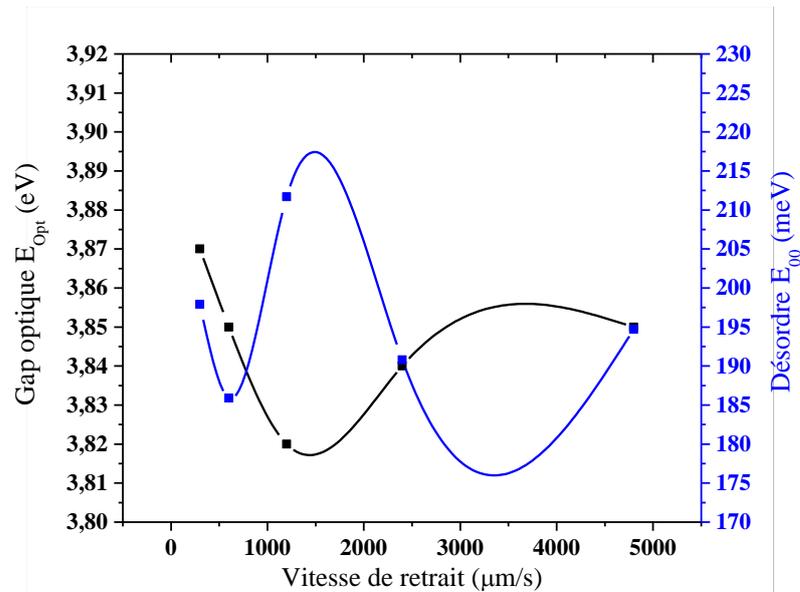


Figure III.4: Variation du gap optique et du désordre des couches minces de SnO_2 en fonction de la vitesse de retrait.

La figure III.4 montre l'évaluation du gap optique ainsi que du désordre (qui a déterminé d'après la relation (II.9)) des films minces de SnO_2 avec les différentes vitesses de retrait. Nous observons qu'il y a deux régions dans la courbe : Une région de 300 à 600 $\mu\text{m/s}$, dans cette région, on remarque une diminution du désordre et du gap optique en parallèle, et une autre région de 600 à 4800 $\mu\text{m/s}$ qui montre une relation inverse entre les deux paramètres.

Ces changements dans les paramètres optiques tels que : le gap optique, la transmission, le seuil d'absorption, sont du probablement aux changements qui se produisent dans la structure cristalline avec l'élévation de la vitesse de retrait [24,65]. Rappelons qu'il y a une relation proportionnelle entre l'épaisseur de la couche obtenue et la vitesse de retrait (relation II.4).

III.3. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces de dioxyde d'étain sont d'un intérêt considérable dans plusieurs applications telles que les cellules photovoltaïques, les piles au Lithium. Parmi ces propriétés on cite la conductivité électrique comme étant le paramètre le plus important dans notre travail.

La morphologie des couches (taille des grains, rapport surface-volume, porosité, épaisseur...etc) et les conditions opératoires jouent un rôle très important dans les propriétés électriques d'un semi-conducteur. Nous avons déterminé par la méthode de quatre pointes les valeurs des résistances R_s et des conductivités σ des films minces SnO_2 en fonction de la

vitesse de retrait. Nous avons pris plusieurs mesures de R_s sur toute la surface. Ainsi, pour chaque région de l'échantillon, on peut calculer une valeur moyenne de R_s et alors σ .

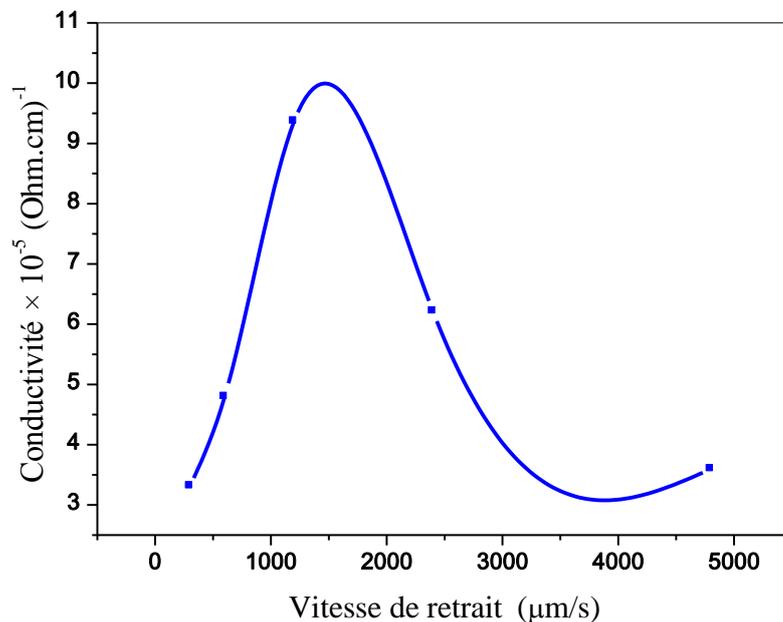


Figure III.5: Variation de la conductivité électrique des couches minces de SnO_2 en fonction de la vitesse de retrait

la figure III.5 présente l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la vitesse de retrait des couches minces de dioxyde d'étain. On remarque que, les conductivités des couches minces élaborées restent dans le même ordre de $10^{-5}(\Omega\text{cm})^{-1}$: Elles varient entre $3 \cdot 10^{-5}$ et $9 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Selon les travaux de Péter A'goston et Karsten Albe [66] Cette faible conductivité est due essentiellement à l'existence des lacunes d'oxygène.

A partir de la figure III.5, on constate que la conductivité électrique est en relation proportionnelle avec la vitesse de retrait dans la région ($< 1200\mu\text{m/s}$), est en relation inversement proportionnelle dans la région ($> 1200 \mu\text{m/s}$). En remarque aussi que la meilleure valeur de la conductivité correspond à la vitesse de $1200\mu\text{m/s}$. Rappelons que les propriétés électriques des films SnO_2 dépendent étroitement de la méthode et des conditions de préparation et les traitements thermiques [33].

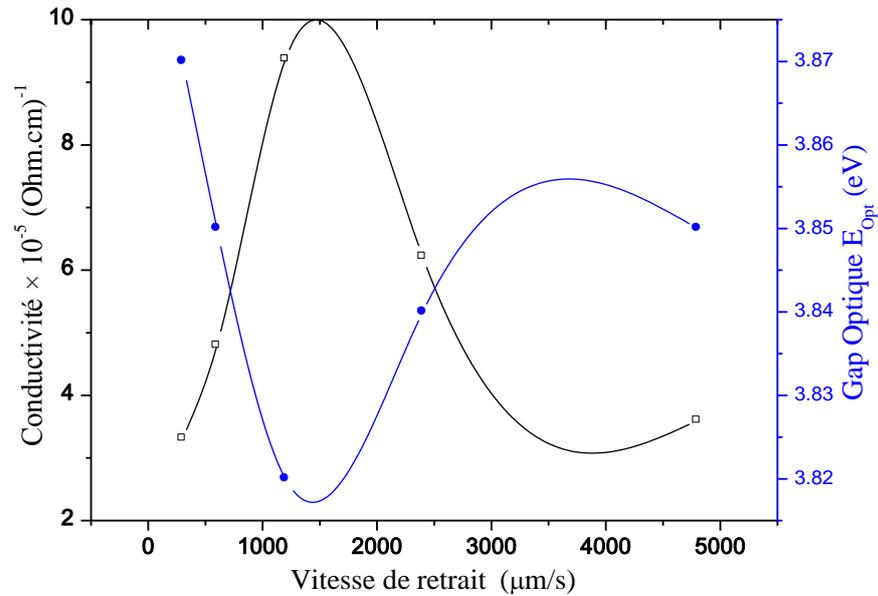


Figure III.6: Variation de la conductivité électrique et du gap optique optique des couches minces d'oxyde d'étain en fonction de la vitesse de retrait.

Dans la figure III.6 qui représente la variation de la conductivité et celle du gap optique de SnO₂ en fonction de la vitesse de retrait des couches élaborées, on remarque que les deux spectres ont une allure opposante. En considère que la conductivité électrique est probablement limitée par le passage de courant de grain a grain, le courant entre les grains peut être considéré comme un chemin de percolation. Pour une couche poreuse, le nombre de contacts sera plus faible, donc la résistivité est plus grande et la conductivité est plus faible [21,67].

Conclusion générale



Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude des propriétés physiques des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ élaborées par la technique Sol-Gel (Dip-Coating) sur des substrats en verre. Il s'articule autour deux grands volets: l'un consiste à maîtriser l'élaboration de ces couches, et l'autre concerne l'étude de l'influence de la vitesse de retrait sur leurs propriétés optiques et électriques.

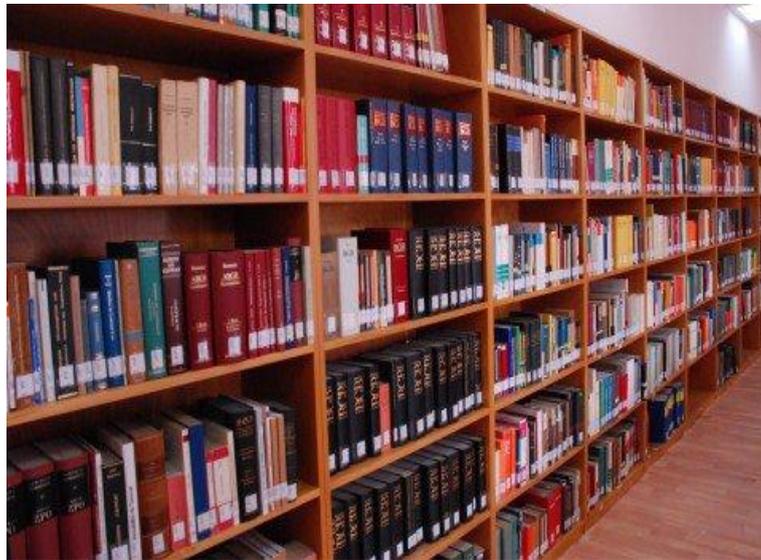
Dans la présente étude nous avons utilisé le di-chlorure d'étain hydraté (SnCl₂.2H₂O) comme une source d'étain pour préparer une série de couches minces. Nous avons fixé le nombre de couches à 5 couches et changeant à chaque fois la vitesse de retrait entre 300 et 4800 $\mu\text{m/s}$, Après le dépôt les échantillons ont subi des traitements thermiques sous air à 500°C pendant 2 heures. Les caractérisations structurales, optiques et électriques de différentes échantillons ont été réalisées à l'aide de spectroscopie RAMAN, la spectrophotométrie (UV-Vis) et la méthode de quatre points respectivement.

L'étude évaluée par Spectroscopie Raman, a révélé que les couches de SnO₂ cristallisent dans une structure rutile tétragonale. Les résultats des analyses optiques montrent que, les couches minces SnO₂ préparées à différentes vitesse de retrait sont transparentes (84-88%) dans le visible et opaques dans l'UV. En plus, les valeurs du gap optique varient entre 3.82eV et 3.88eV.

Les mesures électriques montrent que les valeurs de la conductivité électrique des couches minces SnO₂ sont de l'ordre de $10^{-5} (\text{Ohm.cm})^{-1}$. Ces valeurs sont comparables à celles des semi-conducteurs.

Au terme de cette étude et malgré que l'étude ne soit pas complète qu'après la caractérisation structurale, nous pouvons dire qu'il est possible d'élaborer des couches minces d'oxyde d'étain SnO₂ ont des bonnes propriétés par la méthode Sol-Gel (Dip-Coating).

Références



Références

- [1] S. Benramache, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 2012.
 - [2] O. Daranfad, Thèse de Magister, Université Mentouri– Constantine, 2007.
 - [3] K. Kamli, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider– Biskra, 2013.
 - [4] R. Bachelet, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2006.
 - [5] F. Ynineb, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
 - [6] M. Khechba, Thèse de Magister, Université Mentouri– Constantine, 2008.
 - [7] N. Bouhssira, Mémoire de Magister, Université Mentouri– Constantine, 2005.
 - [8] M. Gaidi, Thèse de doctorat, L’institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.
 - [9] M. Jubault, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2010.
 - [10] C.I. Bright, Society of Vacuum Coaters, 2007.
 - [11] A. Douayar, Thèse de Doctorat, Université Mohammed – Agdal, 2013.
 - [12] P.S. Patil, R.K. Kawar, T. Seth, D.P. Amalnerkar, P.S. Chigare, *Ceramics International*, 2002, **29**, 725–734.
 - [13] A. Saâd, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2015.
 - [14] G. Jérôme, Thèse de Doctorat, l’École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, 2009.
 - [15] K. Daoudi, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, 2003.
 - [16] N. Boubrik, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.
 - [17] A. Rahal, Mémoire de Magister, Université d’El oued, 2013.
 - [18] K. Lagha-Menouer, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
 - [19] N. Boufaa, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2012.
 - [20] T. Kacel, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas–Setif, 2007.
 - [21] S. Laghrib, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas–Setif
-

- [22] A. Miglio, R. Saniz, D. Waroquiers, M. Stankovski, M. Giantomassi, G. Hautier, G.-M. Rignanese, X. Gonze, *Optical Materials*, 2014, **38**, 161–166.
 - [23] W. Hamd, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2009.
 - [24] A.F. Khan, M. Mazhar, M. Aslam, M. Ashraf, *Applied Surface Science*, 2010, **256**, 2252–2258.
 - [25] F. Medjaldi, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2012.
 - [26] S. Yahiaoui, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2014.
 - [27] Y. Larbah, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d’Oran Mohamed Boudiaf, 2011.
 - [28] M. Melouki, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d’Oran Mohamed Boudiaf, 2013.
 - [29] H. Sefardjella, Thèse de Doctorat, Université 20 aout 1955- Skikda, 2015.
 - [30] S. Haza’a, *IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP)*, 2015, **7**, 59-63.
 - [31] S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani, D. Abdi, J.M. Pelletier, *Revue des Energies Renouvelables*, 2007, **10**, 357 – 366.
 - [32] D. Chan Woo, C. Young Koo, H. Chan Ma, H. Young Lee, *Transactions Transactions On Electronic Materials*, 2012, **13**, 241-244.
 - [33] F. Hadjersi, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2011.
 - [34] M. Othmane, Mémoire de Magister, Université Mohamed kheider-Biskra, 2010.
 - [35] A. Taabouche, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
 - [36] N. Bauduin, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Genie des Procèdes et Haute Technologie de Paris VI, 2001.
 - [37] S. Sammar, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2011.
 - [38] Y. Bouachiba, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, 2014.
 - [39] A. Hafdallah, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2007.
 - [40] J. Franc, Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne, 2007.
 - [41] O. Boussoum, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
 - [42] S. Hafri, Mémoire de Magister, Université d’Oran des Sciences et de la Technologie « Mohamed Boudiaf », 2015.
-

- [43] M. Attallah, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010.
- [44] KH. Zanoune, Mémoire de Magister, Université Hassiba Ben Bouali–Chlef, 2011.
- [45] Z. Daas, Mémoire de Magister, Université Mentouri – Constantine, 2010.
- [46] C. Desfours, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 2012.
- [47] Th. Van Tran, Thèse de Doctorat, Université Lille 1 Science et Technologie, 2011.
- [48] H. Dehdouh, Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2009.
- [49] El. Benyahia, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, .
- [50] S. Chelouche, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas–Setif, 2012.
- [51] A. Gaddari, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, 2013.
- [52] M. Maache, Thèse de Doctorat, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [53] F. Hanini, Thèse de Doctorat, Université Constantine1, 2014.
- [54] T. Brouri, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [55] A. Moustaghfir, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- [56] A. Elaziouti, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d’Oran Mohamed Boudiaf, 2014.
- [57] M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, *Non-Crystall. Solids*, 2002, **303**, 270-280.
- [58] H. Hellwig, A. F. Goncharov, E. Gregoryanz, H.k Mao, R. J. Hemley, *Physical Review*, 2003,**67**, 1-7.
- [59] S.H. Sun, G.W. Meng, G.X. Zhang, T. Gao, B.Y. Geng, L.D. Zhang, J. Zuo, *Chemical Physics Letter*, 2003, **376**, 103–107.
- [60] J. Xie , N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, X.B. Zhao, G.S. Cao, *Solid State Ionics*, 2010,**181** , 1611–1615.
- [61] C. Matei Ghimbeu, R.C. van Landschoot, J. Schoonmanb, M. Lumbreras, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**, 207–213.
- [62] C. Matei Ghimbeu, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, 2007.
- [63] A. Diéguez et al, *Applied Physics*, 2001, **90 (3)**, 1550-1557.
- [64] S. Chacko et al, *Applied Surface Science*, 2008, **254**, 2179–2186.
- [65] S. Belgacem, R. Bennaceur, *Revue Phys.Appl*, 1990, **25**, 1245-1258.
- [66] P.A goston, A. Karsten, *Physical Hysical Letters*, 2009, **103**, 1-4.
- [67] G. Gasparro, J. Putz, D. Ganz et M. Aegerter, *Solar Energy Mater, Solar Cells*, 1998, **54**, 287.

ملخص

دراسة الخصائص الفيزيائية للشرائح الرقيقة لـ SnO_2 المحضرة بطريقة سائل-جامد

نهتم في هذا العمل بدراسة تأثير سرعة السحب على الخصائص الضوئية و الكهربائية لشرائح رقيقة من أكسيد القصدير، لهذا الغرض قمنا بتحضير مجموعة من الشرائح الرقيقة لأكسيد القصدير (SnO_2) بواسطة تقنية سائل-جامد على مساند من الزجاج ، حيث قمنا بتثبيت عدد الشرائح في 5 شرائح و غيرنا سرعة السحب بين 300-4800 ميكرومتر/ثانية. خضعت هذه العينات [5 شرائح من (SnO_2) /زجاج] للمعالجة الحرارية في الهواء عند درجة حرارة 500 °م لمدة ساعتين. تمت دراسة الخصائص المذكورة سابقا للشرائح المحضرة باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية وطريقة الأربع نقاط على التوالي. نتائج رمان اثبتت أن للشرائح الرقيقة المحضرة عند سرعة السحب 1200ميكرومتر/ثانية لأكسيد القصدير بنية بلورية من نوع rutile. كما بينت نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية أن طبقات أكسيد القصدير شفافة (نفاذية تتراوح بين 80-88%) في المجال المرئي و عاتمة في المجال فوق بنفسجي ، و أن قيم عصابة الفجوة الممنوعة محصور بين 3.82 و 3.88 إلكترون فولط. أما نتائج القياسات الكهربائية فقد اظهرت أن قيم الناقلية الكهربائية تتراوح بين 3.10^{-5} و 9.10^{-5} (أوم. سنتيمتر)⁻¹

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، أكسيد القصدير SnO_2 ، سائل-جامد، مطيافية رمان ، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ، سرعة السحب ، الأربع نقاط .

Abstract

Study of the physical properties of SnO₂ thin films elaborated by Sol-Gel

In this study, the influence of the withdrawal speed on the optical and electrical properties of SnO₂ thin films obtained by Sol-Gel (Dip-Coating) method was investigated. For this reason, a series of samples was deposited on glass substrates, where the number of layers was fixed at 5 layers, and the withdrawal speed was changed between 300 and 4800 $\mu\text{m/s}$. The samples [(5 layers) - SnO₂ / glass] were submitted to thermal treatments in air at 500°C during 2h. The structural, optical and electrical properties of these films were studied by mean of RAMAN spectroscopy, UV-Visible spectroscopy, and resistivity (conductivity) measurements respectively. Raman spectroscopy show that the thin films of SnO₂ obtained at 1200 $\mu\text{m/s}$, are crystallizes in rutile phase. The optical analysis show that the SnO₂ thin films are transparent (84-88%) in the visible region and the values of the optical band gap varied from 3.82eV and 3.88eV. The electrical characterization shows that the values of the electrical conductivity varied from 3.10^{-5} et 9.10^{-5} (Ohm.cm)⁻¹.

Key words: Thin films, Tin Oxide, Sol-Gel, withdrawal speed, UV- Visible and conductivity measurements

Résumé

Etude des propriétés physiques des couches minces de SnO₂ élaborées par voie Sol-Gel

Le travail que nous avons fait dans ce mémoire a le but d'étudier l'effet de vitesse de retrait sur les propriétés optiques et électriques des couches minces d'oxyde d'étain obtenues par voie Sol-Gel. A cette raison, nous avons élaboré une série des échantillons sur des substrats de verre. Où on a fixé le nombre de couches à 5 couches, et changé à chaque fois la vitesse de retrait entre 300 à 4800 $\mu\text{m/s}$. Les échantillons ont subi des traitements thermiques sous air à 500°C pendant deux heures. La caractérisation des couches minces obtenues a été faite par la spectroscopie UV-Visible et la méthode de quatre pointes. Les résultats de la spectroscopie Raman montrent que les couches minces SnO₂ obtenues à 1200 $\mu\text{m/s}$ cristallisent en phase rutile. Le spectrophotomètre UV-Visible de ces films confirme qu'il est possible d'obtenir de bons films transparents de SnO₂ avec une transmittance de l'ordre de 84 à 88% dans le visible. Les valeurs du gap optique varient entre 3.82eV et 3.88eV. La caractérisation électrique, effectuée à l'aide de la méthode de quatre pointes, établit que la conductivité électrique varie entre 3.10⁻⁵ et 9.10⁻⁵ (Ohm.cm)⁻¹.

Mots clés : Sol-Gel, SnO₂, Spectroscopie Raman, Vitesse de retrait, Spectroscopie UV-Visible, quatre pointes.